



Antti Valamo

Tehdashöyryn ominaisuuksien ja pesuparametrien vaikutus refraktometrin prisman puhtaanapitoon mustalipeäprosessissa

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin tutkintoa varten.

Espoossa 19.8.2016

Valvoja: Professori Katja Hölttä-Otto (TkT)

Ohjaaja: Tuomo Lautamäki (DI)

Tekijä Antti Valamo

Työn nimi Tehdashöyryn ominaisuuksien ja pesuparametrien vaikutus refraktometrin prisman puhtaanapitoon mustalipeäprosessissa

Koulutusohjelma Konetekniikka

Pää-/sivuaine Koneensuunnittelu

Koodi K3001

Työn valvoja Professori Katja Hölttä-Otto (TkT)

Työn ohjaaja(t) Tuomo Lautamäki (DI)

Päivämäärä 19.8.2016

Sivumäärä 56+8

Kieli Suomi

Tiivistelmä

Tuotekehityksessä termillä robusti suunnittelu viitataan suunnitteluperiaatteeseen, jolla suunnitellut tuotteet toimivat halutulla tavalla epävakaisakin olosuhteissa. Epävakautta voivat aiheuttaa esimerkiksi prosessin tai ympäristön olosuhteiden vaihtelu. Näiden vaikutuksien voimakkuus voidaan minimoida selvittämällä koejärjestelyn avulla tuotteen toimintaa ohjaaville parametreille arvot, joilla toiminta on vakainta. Tässä työssä luodaan edellä mainitun kaltainen koejärjestely, jolla tutkitaan refraktometrin prisman pesuparametrien vaikutusta refraktometrin mittatarkkuuteen mustalipeäprosessissa.

Sellu- ja paperiteollisuudessa sivutuotteena syntyvä mustalipeä hyödynnetään tehtaan energiantuotannossa polttamalla se soodakattilassa. Polton kannalta kriittistä on mustalipeän kuiva-ainepitoisuus, joka ei saa laskea liian matalaksi. Tämän välttämiseksi kuiva-ainepitoisuutta mitataan jatkuvasti optisilla taitekerroinmittareilla, refraktometreilla. Refraktometri määrittää prosessinesteen ja refraktometrin prisman rajapinnassa kokonaisheijastuksen, minkä avulla kuiva-ainepitoisuus saadaan laskettua. Ongelmalliseksi mustalipeän taitekertoimen mittaamisen tekee sen voimakas taipumus liata pintoja. Toimiakseen luotettavasti tulee refraktometrin prisman olla puhdas. Tästä syystä refraktometrin yhteyteen on asennettu höyrysuutin, jonka prisman päälle jaksoittain ohjaaman höyrysuihkun on tarkoitus poistaa siihen kertynyt haitallinen lika.

Tutkimukset suoritettiin UPM Kymmene Oyj:n tehtaan haihduttamolla Kuusankoskella. Tutkittavia pesuparametreja olivat pesupaine, pesun kesto ja pesutaajuus. Kullekin parametrille määriteltiin kaksi tasoa, korkea ja matala. Näistä kolmesta parametrista ja niiden kahdesta tasosta luotiin kaikki kahdeksan mahdollista kombinaatiota, ja parametrien vaikutusta prisman puhtaana pysymiseen tutkittiin käyttämällä näitä kombinaatioita prisman pesuun. Kerätylle datalle suoritettiin kovarianssianalyysi.

Tulosten perusteella robustein toiminta saavutetaan matalalla paineella sekä lyhyellä ja tiheällä pesulla. Matalalla paineella lyhyen ja pitkän pesun välille syntyi pieni ero pitkän pesun hyväksi, mutta pitkän pesun puhtaanapitokyvyn vakauden merkittävä riippuvuus pesupaineesta johti sen hylkäämiseen. Jatkotutkimuksissa tulisi kiinnittää erityistä huomiota paineen ja pesun keston vaikutuksen taustoihin, sillä näillä on merkittävä vaikutus refraktometrin kärjen pesun aikaiseen lämpötilamuutokseen, minkä on todettu olevan merkittävä likaantumista edistävä tekijä.

Avainsanat Mustalipeä, refraktometri, höyry, puhdistus, koesuunnittelu

Author Antti Valamo		
Title of thesis The effect of factory steam properties and washing parameters on the cleanliness of a refractometer prism in a black liquor process		
Degree programme Mechanical Engineering		
Major/minor Machine Design		Code K3001
Thesis supervisor Professor Katja Hölttä-Otto, D.Sc (Tech)		
Thesis advisor(s) Tuomo Lautamäki, M.Sc (Tech)		
Date 19.8.2016	Number of pages 56+8	Language Finnish

Abstract

In product development, the term ‘robust design’ is used to describe products that are insensitive to noise, which can be caused, for example, by unpredictable process or environment variations. The effect of these variations on the performance of the product can be minimized by optimizing the parameter values controlling the functions of the product. This thesis studies the effects of washing parameters on the performance of a refractometer in a black liquor process.

Black liquor, which is a by-product derived from the manufacturing process in the pulp and paper industry, is burned in the recovery boiler to produce energy for the factory. It is critical that the concentration of the black liquor never overly decreases; thus, it is constantly monitored by an optical refractive index meter, a refractometer. The refractometer determines the critical angle of the total internal reflection on the boundary of the prism of the refractometer and the process medium, which provides the refractive index and the concentration of the liquid measured. One of the problems concerning the measurement of black liquor is its tendency to foul surfaces. For an accurate measurement, the prism of the refractometer needs to be clean. To remove the harmful impurities, a steam nozzle attached to the refractometer periodically guides a steam spray onto the prism.

The experiments were run at the UPM Kymmene Oyj factory in Kuusankoski. The parameters studied were: washing pressure, the length of a wash, and the interval between two washes. Each parameter was given two levels, high and low, and these were used to create eight different parameter combinations. The effects of the parameters on the cleanliness of the prism were studied by using these combinations as the washing parameters. The data collected was used as an input for a covariance analysis.

The results indicated that the most robust parameter combination was low pressure, short wash and short interval between two washes. When using low pressure, a minor difference between low and high length washes was formed favouring the high length, but the ability of the high length wash to maintain the cleanliness of the prism was highly dependent on the washing pressure, which resulted in selecting the low length wash. For future studies, the relation between the temperature elevation of the refractometer head and the washing pressure as well as length should be examined. The temperature differences between the process medium and refractometer are known to increase the fouling tendency of the surfaces.

Keywords Black liquor, refractometer, steam, washing, design of experiments

Alkusanat

Tämä diplomityö oli huipentuma monivuotiselle työsuhteelleni K-Patents Oy:ssä. Työ tehtiin K-Patentsin tuotekehityksestä vastaavalle sisaryhtiö Janesko Oy:lle Vantaalla. Työn aihe on merkittävä osa refraktometrin toimintaa, eikä siitä ole aikaisemmin tehty järjestelmällisiä tutkimuksia. Työn tuloksia on tarkoitus hyödyntää tulevaisuudessa automaattisesti säätyvien järjestelmien kehityksessä.

Valvojani Professori Katja Hölttä-Otto, sekä ohjaajani DI Tuomo Lautamäki olivat arvokas apu tässä prosessissa. Heidän lisäksi työssä auttoivat monet muut yrityksen työntekijät, joilla oli hyvin paljon kokemukseen perustuvaa tietoa aiheeseen liittyen.

Haluan kiittää kaikkia työhön osallistuneita, sekä K-Patents Oy:tä ja Janesko Oy:tä, jotka antoivat minulle mahdollisuuden tämän diplomityön tekemiseen.

Espoo 19.8.2016

Antti Valamo

Sisällysluettelo

Merkinnät.....	i
Lyhenteet	ii
1 Johdanto	1
2 Refraktometri	2
2.1 Toimintaperiaate	2
2.2 Sovelluskohteet	4
3 Refraktometri mustalipeäprosessissa.....	6
3.1 Mustalipeä.....	6
3.1.1 Poltto ja kemikaalien talteenotto	6
3.1.2 Turvallisuus	8
3.1.3 Koostumus ja viskositeetti.....	9
3.2 Pintojen likaantuminen	12
3.2.1 Virtausdynamikka.....	12
3.2.2 Suolojen kiteytyminen	13
3.2.3 Kolloidisten systeemien käyttäytyminen.....	15
3.2.4 Prosessiympäristön vaikutus likaantumiseen	17
3.3 Prisman puhtaanapito	19
3.3.1 Prisman pesu	19
3.3.2 Höyry	20
3.3.3 Pintojen puhdistaminen höyryllä	21
3.3.4 Kuluminen	23
3.4 Pesun tilanne tutkimuspaikalla ennen tutkimusta	24
4 Tutkimuksen tarkoitus	26
5 Tutkimuslaitteisto ja menetelmät.....	28
5.1 Refraktometri PR-23-SD, DTR ja SDI2-SN.....	28
5.2 Tutkimusasema	29
5.3 Tutkimusmenetelmät.....	35
6 Kokeiden suorittaminen.....	39
7 Tulokset	41
7.1 Kontrollitesti ilman pesua	41
7.2 Testidatan analysointi	43
8 Suositukset.....	50
9 Yhteenveto	52
10 Lähteet	54
Liite 1 – Prosessidatan kuvaajat	57

Merkinnät

α_1	Saapumiskulma
α_2	Taittumiskulma
α_3	Heijastuskulma
c	Valonnopeus
C	Vakio
$conc$	Konsentraatio
D	Putken sisähalkaisija
f	Taajuus
n_x	Taitekerroin
p	Paine
ρ	Tiheys
Re	Reynoldsin luku
τ	Leikkausvoima
t	Aika
T	Lämpötila
v	Valonnopeus väliaineessa
w	Virtausnopeus
x_i	Tekijöiden kertoimet
μ	Dynaaminen viskositeetti

Lyhenteet

BLRBAC	Black Liquor Recovery Boiler Advisory Committee
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek
DTR	Dual Transmitter
EDL	Electrical Double Layer
PIP	Peak Impact Pressure
SD	Safe Drive
SDI	Safe Drive Isolation valve
QF	Quality Factor

1 Johdanto

Kun tuotekehitysprojekteissa puhutaan robustista suunnittelusta, tarkoitetaan sillä suunnitteluperiaatetta, jonka tavoitteena on tuote, minkä suorituskky ei ole herkkä toimintaympäristönsä olosuhteiden vaihtelulle. Robusti tuote toimii hyvin vaihtelevissakin olosuhteissa, vaikka ne eivät aina olisikaan ideaalisia. Monesti tuotteen kokonaisvaltaista suorituskkyä voidaan parantaa optimoimalla tuotteen toimintaa ohjaavat parametrit. Optimointi tapahtuu tekijöitä tutkivan koejärjestelyn kautta, mitä varten tulee selvittää sekä tuotteen toimintaan vaikuttavat hallittavat ja satunnaiset tekijät, että tuotteen toimintaa kuvaava mittari. Tämän työn tarkoituksena on selvittää refraktometrin prisman puhtaana pysymiseen vaikuttavien tekijöiden merkitys, sekä löytää näille tasot, joilla mittausprosessista saadaan mahdollisimman robusti.

Mittaustulosten luotettavuuden kannalta mittalaitteen toiminnan ylläpito on ensiarvoisen tärkeää. Prosessiteollisuudessa mittausepävarmuus voi johtaa tuotannon laadun epätasaisuuteen, valvontajärjestelmissä jopa turvallisuusriskeihin. Prosessinesteen pitoisuuksien mittaukseen ja seurantaan käytettävien optisten taitekerroinmittarien, refraktometrien, mittaustulosten luotettavuuteen vaikuttavat pääasiassa refraktometrin prisman kunto ja puhtaus. Prisma voidaan puhdistaa prosessia keskeyttämättä refraktometrin yhteyteen suunnitellun pesulaitteen avulla. Pesu tapahtuu suuttimen kautta prismalle ohjattavalla paineistetulla höyryllä. Tehtaissa saatavilla oleva höyry on tulistettua, mikä tarkoittaa sen olevan vallitsevaa painetta vastaavaa höyrystymispistettä korkeammassa lämpötilassa. Tulistettu höyry voi luovuttaa lämpöä tiivistymättä, mikä minimoi höyrylinjastoon syntyvän lauhteen määrän ja parantaa linjaston hyötysuhdetta. Linjastosta tuleva höyry ei välttämättä ole tasalaatuista, vaan sen ominaisuudet voivat vaihdella. Pesuun käytetyn höyryn lämpötilalla ja pesupaineella on todettu olevan vaikutusta refraktometrin prisman puhtaana pysymiseen.

Tässä työssä tutkitaan prisman puhdistamiseen käytetyn höyryn ominaisuuksien vaikutusta prisman puhtaana pysymiseen. Tämän työn tuloksia ei voi suoraan verrata muissa prosesseissa tapahtuviin pesuihin. Työ tehdään Janesko Oy:lle, joka vastaa refraktometrejä valmistavan K-Patents Oy:n tuotekehityksestä. Tutkimuksessa tehtävissä kokeissa käytetään tätä varten kehitettyä tutkimusasemaa, jolla voidaan vaikuttaa höyryn lämpötilaan ja paineeseen. Lisäksi tutkitaan pesutaajuuden sekä pesuajan vaikutusta prisman puhdistamiseen. Tutkimusasema asennetaan UPM Kymin sellutehtaalle Kuusankoskelle prosessin sivutuotteena syntyvää mustalipeää haihduttamossa mittaavan refraktometrin yhteyteen. Kyseisen prosessinesteen pitoisuuksien seuranta ja sen tarkkuus on turvallisuuden kannalta erittäin tärkeää, sillä liian alhaiset kuiva-ainepitoisuudet voivat johtaa soodakattilan räjähdykseen. Työn tavoitteena on saada yhteys pesuun vaikuttavien parametrien sekä pesun onnistumisen ja refraktometrin prisman puhtaana pysymisen välille. Tätä varten suoritetaan useita mittausjaksoja erilaisilla parametreilla, minkä jälkeen analysoidaan näin kerättyä dataa. Mittarina pesun onnistumiselle käytetään refraktometrin mittakuvan terävyyttä kuvaavaa QualityFactor-arvoa.

2 Refraktometri

Refraktometri on valon taittumista hyödyntävä optinen mittari, jolla prosessinesteen yhteyteen asennettuna voidaan määrittää nesteen taitekerroin. Refraktometrejä käytetään prosessinesteen ainepitoisuuden mittaamiseen useilla eri teollisuuden aloilla, esimerkiksi ruoka-, paperi ja kemianteollisuudessa. Toiminta perustuu valon taittumiseen kahden aineen – refraktometrin prisman ja prosessinesteen – rajapinnassa. Kun prisman taitekerroin tiedetään, voidaan kokonaisheijastuksen rajakulman avulla määrittää prosessinesteelle taitekerroin, mistä edelleen laskemalla voidaan laskea nesteelle pitoisuusarvo. [1] Tässä luvussa käydään läpi refraktometrin toimintaperiaate ja yleisimmät käyttökohteet teollisuudenaloittain.

2.1 Toimintaperiaate

Puhuttaessa valonnopeudesta viitataan useimmiten valonnopeuteen tyhjiössä. Valonsäteiden liikkeessä väliaineessa niiden nopeus kuitenkin laskee; esimerkiksi vedessä valonsäteiden nopeus on enää noin 75 prosenttia alkuperäisestä nopeudesta. Vertaamalla näitä kahta nopeutta, saadaan kyseessä olevalle väliaineelle laskettua taitekerroin n kaavalla,

$$n = \frac{c}{v} \quad (1)$$

jossa c on valonnopeus tyhjiössä, ja v valon nopeus väliaineessa. Mitä suurempi väliaineen taitekerroin n on, sitä optisesti tiheämpää sen sanotaan olevan.[2]

Valon kulkiessa väliaineesta toiseen väliaineeseen osa saapuneista valonsäteistä heijastuu takaisin väliaineiden rajapinnassa. Loput valonsäteet jatkavat matkaansa uuteen väliaineeseen. Jos uusi väliaine on optisesti tiheämpää tai harvempaa, kuin väliaine, josta valonsäteet saapuivat, ja tulokulma ei ole kohtisuora, valonsäteet taittuvat kulmassa pinnan normaaliin nähden. Tätä kutsutaan refraktioksi. Taitekulma on suoraan riippuvainen tulokulmasta sekä valonnopeudesta väliaineissa. Se voidaan laskea Snellin lain

$$n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \alpha_2 \quad (2)$$

avulla, missä α_1 on valonsäteen saapumiskulma ja α_2 taittumiskulma.[2]

Kuvassa 1 on kuvattu väliaineesta 1 väliaineeseen 2 kulkevan valonsäteen käyttäytyminen tulokulmasta riippuen. Valonsäde tulee väliaineesta, jonka taitekerroin on n_1 , väliaineeseen, jonka taitekerroin on n_2 , kulmassa α_1 . Kun $n_1 > n_2$, valonsäde taittuu pois päin pinnan normaalista kulmassa α_2 . Kun $n_1 < n_2$, valonsäde taittuu kohti pinnan normaalia. Kun taitekulma $\alpha_2 = 90^\circ$, tapahtuu kokonaisheijastuminen, jolloin valonsäde ei läpäise väliaineiden rajapintaa, vaan heijastuu kokonaisuudessaan pois.

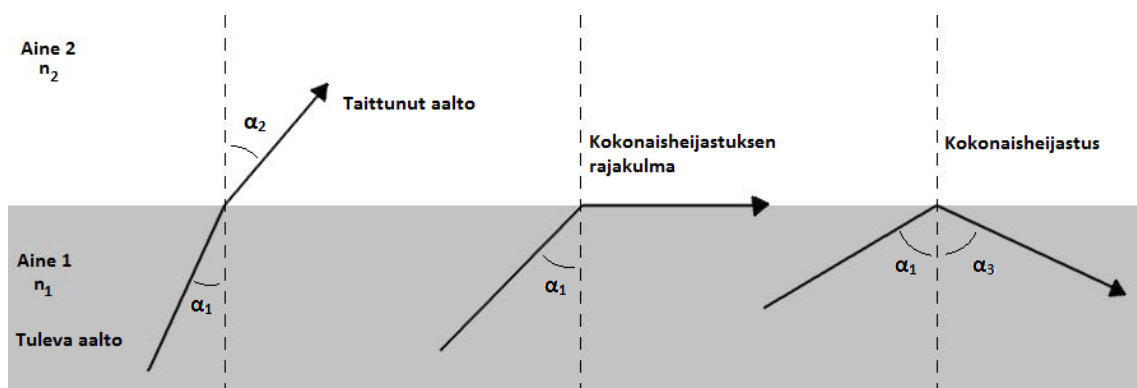
Tätä tulokulmaa α_1 , jolloin $\alpha_2 = 90^\circ$, kutsutaan kokonaisheijastuksen rajakulmaksi. Snellin laista edelleen johtamalla saadaan kokonaisheijastuksen rajakulmalle kaava

$$\alpha_1 = \sin^{-1} \frac{n_2}{n_1} \quad (3)$$

Kun tulokulma on suurempi tai yhtä suuri, kuin kokonaisheijastuksen rajakulma, heijastuu valonsäde kokonaisuudessaan heijastuslain

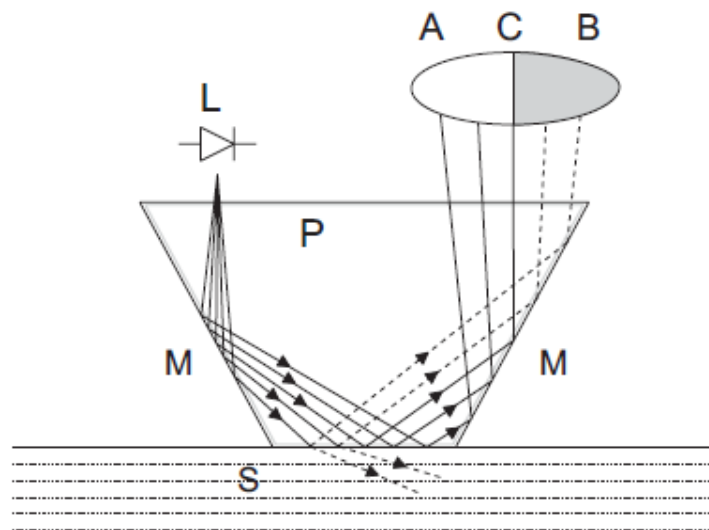
$$\alpha_1 = \alpha_3 \quad (4)$$

mukaisesti tulokulmassaan.[2]



Kuva 1: valon refraktio

Refraktometrin toimintaperiaate perustuu valon refraktioon refraktometrin lukupäänä toimivan prisman ja prosessinesteen rajapinnassa. Rajapinnasta heijastuneen valon kokonaisheijastuksen rajakulmasta voidaan määrittää prosessinesteelle taitekerroin, joka vastaa tiettyä ainepitoisuutta. Kuvassa 2 on esitetty valonsäteiden kulku K-Patents Oy:n valmistamien refraktometrien prisman sisällä. Valonsäteet tulevat lediltä L prismalle, jonka pinnat M toimivat peilipintoina heijastaen valonsäteet eri kulmissa prisman ja prosessinesteen S rajapinnalle. Osa valonsäteistä jatkaa matkaa taittuen prosessinesteeseen, osa heijastuu rajapinnasta toiselle peilipinnalle, muodostaen kuvan ABC kamerakortille. Kohtaan A heijastuneiden säteiden tulokulma prisman ja prosessinesteen rajapinnalle oli suurempi tai yhtä suuri, kuin kokonaisheijastuksen rajakulma, joten ne ovat heijastuneet kokonaisuudessaan. Kohtaan B heijastui vain osa alkuperäisistä säteistä, sillä näiden säteiden tulokulma oli pienempi, ja osa säteistä taittui ja jatkoivat prosessinesteeseen. Kohtaan C muodostuneen varjon reunan avulla voidaan määrittää prosessinesteelle kokonaisheijastuksen rajakulma. Soveltamalla Snellin lakia, saadaan tästä laskettua prosessinesteelle taitekerroin. Mitä lähempänä reunaa A varjon reuna C on, sitä korkeampi prosessinesteen taitekerroin, ja normaalisti myös ainepitoisuus, on.[3]



Kuva 2: Valonsäteiden kulku prisman sisällä[3]

2.2 Sovelluskohteet

Refraktometrejä käytetään useilla eri teollisuudenaloilla. Eri sovelluskohteilla on erilaisia vaatimuksia mittauksen suhteen, joten mallisarja on varsin laaja. Toimintaperiaate kaikilla malleilla on sama, erot syntyvät lähinnä prosessiliitännästä ja käyttöympäristön, sovelluskohteen tai tilaajan mukaan määräytyvistä materiaali- ja komponenttivaatimuksista. Myös prosessinesteiden erilaiset ominaisuudet asettavat refraktometreille erilaisia huolto- ja ylläpitovaatimuksia, joiden perusteella määräytyy, mitä materiaaleja refraktometrissä käytetään, tai mitä ominaisuuksia siihen sisällytetään.[4] Taulukossa 1 on esitelty erilaisia sovelluskohteita refraktometreille.

Teollisuudenala	Prosessi
Sokeriteollisuus	Sokerijuurikasprosessit Ruokosokeriprosessit Tärkkelysprosessit
Elintarviketeollisuus	Tislausprosessit Viiniprosessit Oluenvalmistusprosessit Mehu- ja virvoitusjuomaprosessit Meijeriprosessit Kahviprosessit
Sellu- ja paperiteollisuus	Sulfaattiselluprosessit Sulfiittiselluprosessit
Kemikaaliteollisuus	Kemikaaliprosessit Polymeeri- ja muoviprosessit Lannoite- ja räjähdeprosessit Kuitu- ja tekstiiliprosessit
Puolijohdeteollisuus	Puolijohdeprosessit
Lääketeollisuus	Farmaseuttiset ja biokemialliset prosessit
Metalli- ja kaivosteollisuus	Työstöprosessit Kaivosprosessit Jalostusprosessit
Öljyteollisuus	Luonnonkaasuprosessit Jalostusprosessit
Biojalostusteollisuus	Bioetanoliprosessit Biodieselprosessit

Taulukko 1: refraktometrien sovelluskohteita [5]

3 Refraktometri mustalipeäprosessissa

Mustalipeäprosessi on eräs yleisimmistä refraktometreja hyödyntävistä prosesseista teollisuudessa. Mustalipeää poltetaan sellutehtailla energian tuottamiseksi, ja sen laatua seurataan toisaalta energiantuoton ja taloudellisen hyödyn maksimoimiseksi, mutta erityisesti kyse on turvallisuudesta. Käyttöympäristönä mustalipeäprosessi on refraktometrille haastava mustalipeän monimutkaisen koostumuksen ja siitä johtuvan vaikeasti ennustettavan likaavan luonteen vuoksi. Tässä luvussa tutustutaan mustalipeäprosessiin ja refraktometrin käyttämiseen ja sen toiminnan ylläpitämiseen kyseisessä prosessissa. Aluksi käydään läpi mustalipeän jalostusprosessi, minkä jälkeen tutustutaan tarkemmin sen ominaisuuksiin ja käyttäytymiseen prosessissa. Tämän jälkeen tarkastellaan refraktometrin prisman pesutapahtumaa, sen periaatetta ja siihen liittyviä haasteita. Luvun lopussa on selvitys puhtaanapidon nykytilasta ja siihen liittyvistä ongelmista.

3.1 Mustalipeä

Suurin refraktometrejä prosesseissaan hyödyntävä teollisuudenala on sellu- ja paperiteollisuus, missä refraktometrejä käytetään viher- ja mustalipeäprosessien valvontatyökaluina. Mustalipeä on sellutehtaissa puuhakkeen sulfaattikeiton sivutuotteena syntyvä liuos, joka sisältää vettä ja kuiva-aineita. Kuiva-aineita ovat puusta liuenneet orgaaniset aineet ligniini, hemiselluloosa ja selluloosa, sekä keittoliuoksen epäorgaaniset natrium- ja rikkiyhdisteet. Puusta liuenneiden aineiden osuus koko kuiva-ainemäärästä on noin 60 %. Mustalipeän orgaaninen aines voidaan hyödyntää energiantuotannossa tehtaalla polttamalla se soodakattilassa, jolloin myös keittoliuoksen natrium- ja rikkiyhdisteet saadaan otettua talteen uudelleen käytettäväksi. Mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden on turvallista polttoa varten saavutettava määriteltä vähimmäisarvo (58 - 62 prosenttia riippuen tavoitearvosta)[6], minkä vuoksi sen jatkuva seuranta on ehdottoman tärkeää. Liian alhainen kuiva-ainepitoisuus johtaa järjestelmän epävakauteen ja aiheuttaa pahimmassa tapauksessa räjähdyksen.[7] Korkeampi kuiva-ainepitoisuus nostaa myös polton hyötysuhdetta ja alentaa päästöjä, mutta nostaa samalla mustalipeän viskositeettia eksponentiaalisesti.[8]

3.1.1 Poltto ja kemikaalien talteenotto

Puuhakkeen sulfaattikeitossa puusta liukenee orgaanisia aineita vedestä ja natriumin ja rikin yhdisteistä koostuvaan keittoliuokseen, jota kutsutaan valkolipeäksi. Puuaineksen liukeneminen keittoliuokseen värjää sen mustaksi, mistä se on saanut nimensä mustalipeä. Puumassasta erottamisen jälkeen mustalipeä kulkee läpi jalostusprosessin, missä sen kuiva-ainepitoisuus nostetaan soodakattilassa polttoon soveltuvaksi.[9]

Mustalipeän polttamisella soodakattilassa on kaksi tehtävää prosessin kemikaalikierrrossa:

1. Energiantuotto
2. Kemikaalien talteenotto

Kuvassa 3 on esitetty sulfaattikeiton kemikaalikierto. Puumassasta pesemällä erotettu mustalipeä sisältää kuiva-aineita pesussa käytetyn veden määrästä riippuen 14 - 18 prosenttia, ja se on sellaisenaan liian laimeaa poltettavaksi. Tätä käsittelemätöntä mustalipeää kutsutaan heikkolipeäksi tai pesulipeäksi. Pesulipeä johdetaan haihduttamolle, missä sen kuiva-ainepitoisuutta nostetaan haihduttamalla suuri osa vedestä pois. Polttokelpoista mustalipeä on, kun sen kuiva-ainepitoisuus on tehtaasta riippuen vähintään 60 - 65 prosenttia, mutta uusimmissa tehtaissa voidaan käyttää jopa 85 prosenttia kuiva-aineita sisältävää mustalipeää. Tätä polttokelpoista mustalipeää kutsutaan polttolipeäksi tai vahvalipeäksi.[7,9]

Kun mustalipeä ruiskutetaan soodakattilan tulipesään, lipeäpysäköidit kulkeutuvat pohjalla olevaan sulakekoon kuivuen matkan aikana. Lipeäpysäköidien mukana kulkeutuneet natriumyhdisteet reagoivat hapen ja hiilidioksidin kanssa muodostaen natriumkarbonaattia sekä natriumsulfaattia. Keossa natriumsulfaatti pelkistyy natriumsulfidiksi ja orgaaniset palavat aineet poistuvat keosta osittain palaneena. Syntynyt lämpö hyödynnetään prosessin muissa toiminnoissa, kuten veden höyryttämisessä sekä polttolipeän kuivatuksessa.[9]

Soodakattilan pohjalla oleva sula ohjataan liuotinsäiliöön, joka sisältää laihaa valkolipeää. Näin syntyy viherlipeä, joka sisältää natriumsulfidia, natriumkarbonaattia ja natriumsulfaattia. Viherlipeän selkeytyksessä siitä poistetaan epäpuhtaudet ja soodakattilassa palamatta jäänyt aines. Tämä sakka pestään vedellä, jolloin muodostuu laihaa valkolipeää. Koska sulfaattikeiton vaikuttavat kemikaalit ovat natriumsulfidi ja natriumhydroksidi, kuljetetaan viherlipeä kaustistamolle, missä siihen lisätään poltettua kalkkia. Viherlipeän sisältämä vesi reagoi kalkin kanssa, jolloin syntyy kalsiumhydroksidia, joka puolestaan reagoi viherlipeän natriumkarbonaatin kanssa. Tätä reaktiota kutsutaan kaustisoinniksi, ja sen tuloksena syntyy natriumhydroksidia ja kalsiumkarbonaattia. Kalsiumkarbonaatti puolestaan muodostaa meesasakan, joka erotetaan valkolipeästä selkeytyksessä. Meesasakka poltetaan uunissa, jolloin siihen sitoutunut hiilidioksidi erkanelee, ja jäljelle jää poltettua kalkkia. Selkeytyksen jälkeen valkolipeä on valmis uuteen kiertoon.[9]

alle 58 prosenttiin, käynnistyy hälytys ja mustalipeän syöttö soodakattilaan katkeaa automaattisesti. Mustalipeä kierrätetään tällöin takaisin haihduttamolle, missä sen pitoisuutta nostetaan.[3,10]

3.1.3 Koostumus ja viskositeetti

Kuten jo aiemmin on kerrottu, mustalipeä koostuu käytetystä keittoliuoksesta ja puusta liuenneista polysakkarideista - selluloosa ja hemiselluloosa - sekä ligniinistä. Orgaanisen aineksen lisäksi puu sisältää uuteaineita, kuten erilaisia rasvoja(suopa) ja hartsia(mäntyöljy). Uuteaineiden osuus puun laadusta riippuen on 2-10 prosenttia.

Mustalipeän koostumuksella on suora vaikutus sen prosessointiin käytettävän laitteiston ominaisuuksiin ja käyttöön. Laitteiston parhaan hyötysuhteen saavuttamiseksi huomioitavia ominaisuuksia ovat esimerkiksi kiehumispiste, tiheys, viskositeetti ja lämmönjohtavuus. Näihin ominaisuuksiin vaikuttavat mustalipeän kemiallinen koostumus, joka määräytyy toisaalta käytetyn keittoliuoksen sisältämien kemikaalien mukaan, ja toisaalta keitossa käytetyn puun mukaan. Suurin yksittäinen ominaisuuksiin vaikuttava tekijä on kuitenkin kuiva-ainepitoisuus, mitä nostetaan haihduttamossa mustalipeän turvallista polttoa varten.[6] Maantieteellisesti eri alueilla kasvaneiden puiden alkuainekoostumus voi erota toisistaan, mutta enemmän koostumukseen vaikuttaa käytetty raaka-aine.[7] Raaka-aineet voidaan lajitella koviin puihin (esimerkiksi koivu), pehmeisiin puihin (esimerkiksi mänty) ja kuitukasveihin (esimerkiksi bambu) niiden rakenteen mukaan.[11] Taulukossa 2. on esitelty pohjoismaisen männyn ja koivun alkuainekoostumukset. Suurimmat erot koivun ja männyn alkuainekoostumuksissa ovat hiilen ja hapen määrä, muiden eroavaisuuksien jäädessä melko pieniksi.

	Mänty		Koivu	
Alkuaine	Tyypillinen	Vaihteluväli	Tyypillinen	Vaihteluväli
Hiili	35,0	32-37	32,5	31-35
Vety	3,6	3,2-3,7	3,3	3,2-3,5
Typpi	0,1	0,06-0,12	0,2	0,14-0,2
Happi	33,9	33-36	35,5	33,37
Natrium	19,0	18-22	19,8	18-22
Kalium	2,2	1,5-2,5	2,0	1,5-2,5
Rikki	5,5	4-7	6,0	4-7
Kloori	0,5	0,1-0,8	0,5	0,1-0,8
Muut	0,2	0,1-0,3	0,2	0,1-0,3

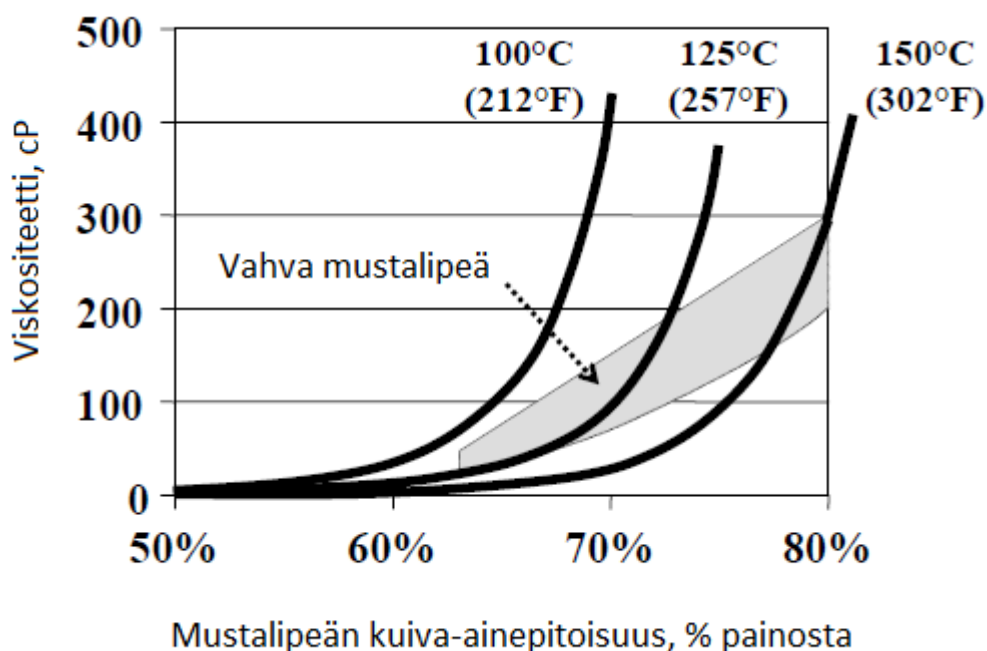
Taulukko 2. Pohjoismaisen männyn ja koivun prosentuaaliset alkuainekoostumukset[7]

Uuteaineet, kuten suopa ja mäntyöljy, ovat mustalipeässä osittain liuenneena, mikä tarkoittaa mustalipeän olevan kolloidi. [12] Kolloidinen systeemi on kahden tai useamman aineen muodostama seos, jossa ainepartikkelit, joiden halkaisija on 1-1000nm, ovat sekoittuneena toiseen aineeseen. Kolloidissa jatkuvan faasin muodostaa kaasu, neste tai kiinteä aines, johon partikkelit ovat sekoittuneena. [8] Kolloidien

ominaisuuksista kerrotaan lisää luvussa 3.2.3 Kolloidisten seosten käyttäytyminen. Uuteaineet voivat esiintyä mustalipeässä eri faaseissa, kuten täysin liuenneena, nestekidemuodoissa, tai alkuperäisessä tilassaan. Suurin osa näistä kolloidisista olomuodoista voivat olla läsnä samanaikaisesti. Suovan olomuotoon vaikuttaa mustalipeän suola- ja kuiva-ainepitoisuus, mutta myös liuenneen suovan pitoisuus. Mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden noustessa haihdutusprosessi kolloidinen tasapaino on jatkuvan muutoksen alla. Veden haihtuessa suolapitoisuus nousee, mikä johtaa orgaanisten aineiden erottumiseen.[12]

Pintojen likaamisen kannalta olennaisimmat mustalipeän ominaisuudet ovat sen viskositeetti, mikä kuvaa sen virtauskykyä, sekä kuiva-ainepitoisuus, joka vaikuttaa suoraan viskositeettiin ja komponenttien liukoisuuteen. Mustalipeän, jonka kuiva-ainepitoisuus on 15 prosenttia, viskositeetti on saman lämpöiseen veteen nähden noin kaksinkertainen. Kuiva-ainepitoisuutta nostettaessa viskositeetti kasvaa huomattavasti, ja korkeilla kuiva-ainepitoisuuksilla myös lämpötilan vaikutus viskositeettiin kasvaa. Joissain olosuhteissa mustalipeä käyttäytyy ei-newtonilaisten nesteiden kaltaisesti, eli nesteen sisäiset leikkausvoimat vaikuttavat sen viskositeettiin. Mustalipeän tapauksessa viskositeetti laskee, mutta vaikutus on usein hyvin pieni. Lämpötilan ja kuiva-ainepitoisuuden lisäksi viskositeettiin vaikuttavat myös sulfaattikeitossa käytetty puulajike ja keitto- sekä käsittelyprosessit. Tästä johtuen mustalipeän ominaisuudet voivat vaihdella jopa saman tehtaan sisällä huomattavasti, mikä aiheuttaa haasteita toiminnan optimoinnille.[6]

Sopiva kuiva-ainepitoisuus riippuu prosessilaitteista. Alhaisimmillaan poltettavassa mustalipeässä on kuiva-aineita noin 60 prosenttia, korkeimmillaan jopa 85 prosenttia. Kuvassa 4 on esitetty mustalipeän viskositeetti eri kuiva-ainepitoisuuksilla ja lämpötiloissa. Viskositeetin arvo on ilmoitettu yksikössä cP (1 cP = huoneenlämpöisen veden viskositeetti), harmaa alue kuvaa poltettavan mustalipeän aluetta. Kuten kuvasta nähdään, viskositeetin muutos on hyvin maltillista alhaisilla pitoisuuksilla, mutta korkeilla pitoisuuksilla viskositeetti kasvaa hyvin voimakkaasti. Lämpötilaa nostamalla viskositeettia saadaan kuitenkin laskettua huomattavasti, jolloin mustalipeän virtausominaisuudet paranevat.



Kuva 4: Mustalipeän viskositeetti[13]

Suurin osa mustalipeän epäorgaanisesta aineksesta on sitoutuneena veteen liuenneeseen orgaaniseen ainekseen. Pieni osuus epäorgaanisesta aineesta, erilaiset natriumin yhdisteet, liukenevat suoloina veteen. Mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden noustessa haihduttamossa liukoisuusrajan yli, veteen liuenneet suolat alkavat saostumaan. Saostuessaan suolat kiteytyvät herkästi haihduttamon lämmönsiirtopinnoille, jolloin prosessilaitteiston hyötysuhde laskee. Kerrostumat ovat pääasiassa vesiliukoisia, joten niiden pois peseminen ei kuitenkaan ole vaativa prosessi.[7] Eri suolojen saostumista on kerrottu tarkemmin luvussa 3.1.3 Suolojen kiteytyminen.

3.2 Pintojen likaantuminen

Ei toivottu pintojen likaantuminen on teollisuudessa paljon tuotanto-ongelmia aiheuttava tekijä. Likaantumisprosessiin vaikuttavat monet prosessin eri ominaisuudet, kuten virtausnopeus, lämpötila, pinnanmuodot ja -laatu, sekä prosessinesteen koostumus. Tässä luvussa käydään läpi mustalipeän sekä prosessiympäristön likaantumiseen vaikuttavia ominaisuuksia ja mustalipeäprosesseissa havaittuja likaantumismekanismeja.

3.2.1 Virtausdynamiikka

Vahvan mustalipeän korkea viskositeetti johtaa tilanteeseen, jossa virtausnopeus yksinään ei enää riitä puhtaanapitoon, vaan erillinen pesu on välttämätön. Virtausdynamiikan kokeissa on todettu, että virtausnopeus kappaleen pinnalla on nolla. Tämä korostaa entisestään mustalipeän kerrostumista pinnoille.[14]

Putkistoissa kulkevia nesteitä varten on määriteltä virtauksen ominaisuuksia kuvaava Reynoldsin luku

$$Re = \frac{Dw\rho}{\mu} \quad (5)$$

missä D on putken sisähalkaisija, w nesteen virtausnopeus, ρ nesteen tiheys ja μ nesteen dynaaminen viskositeetti.[2] Reynoldsin luvun avulla voidaan määrittää onko virtaus laminaarista vai turbulenttista; kun luku on alle 2000, puhutaan laminaarisesta virtauksesta. Tällä tarkoitetaan, että virtausnopeus ja paine pysyvät vakioina jokaisessa putken pisteessä. Virtausnopeus ja paine eivät kuitenkaan ole tasaisia koko putken poikkileikkauksen alueella, vaan suurimmillaan keskellä putkea.[8]

Kun Reynoldsin luku on yli 2000, puhutaan turbulenttisesta virtauksesta. Tilanne on laminaariseen virtaukseen nähden päinvastainen, sisältäen pyörteitä ja vaihtelua virtausnopeudessa käytännössä koko virtauksen poikkileikkauksen alueella. Lähellä putken seinää voidaan kuitenkin havaita laminaarinen virtaus, vaikka pääosa virtauksesta olisikin turbulenttista. [8] Turbulenttisisissa virtauksissa prosessineste pysyy tasaisempina jatkuvan sekoittumisen myötä, mutta pintavirtauksien epätasaisuus asettaa haasteita likaantumisen ennustamiselle.

Prosessinesteen sisäinen nopeusero aiheuttaa molekyylien välille leikkausvoiman

$$\tau = \eta \frac{dw}{dy} \quad (6)$$

missä η on nesteen dynaaminen viskositeetti, dw kahden nestekerroksen välinen nopeusero ja dy niiden välimatka.[14] Tämä leikkausvoima aiheuttaa putkistoissa painehäviöitä, jotka korostuvat viskositeetin noustessa, mutta toimii samalla myös putkia puhtaana pitävänä mekanismina. Virtausnopeuden kasvaessa molekyylien väliset

leikkausvoimat kasvavat, mutta molekyylien välinen sidosvoima pysyy vakiona. Tällöin yhä harvempien molekyylien välinen sidosvoima riittää kiinnittämään ne toisiinsa, ja pinnat pysyvät puhtaampina. Koska virtausnopeus kuitenkin pienenee aina putken pintaa lähestyttäessä, ei voida saavuttaa tilannetta, jossa sisäisen nopeuseron aiheuttama leikkausvoima ylittäisi sidosvoiman jokaisen molekyylin kohdalla. Lisäksi virtausnopeuden laskemisesta pinnoilla seuraa prosessinesteiden hitaasta vaihtumisesta aiheutuvia paikallisia lämpötilaeroja, mikä puolestaan johtaa mustalipeän kiinnittymiseen pinnoille.[15]

3.2.2 Suolojen kiteytyminen

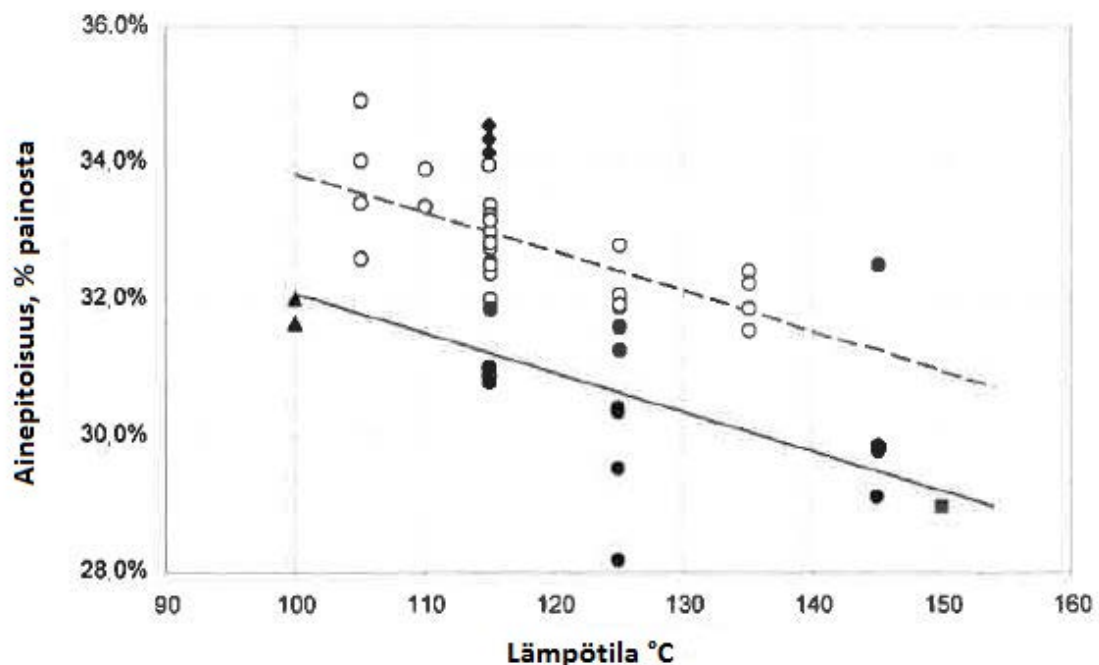
Mustalipeän haihdutusprosessin lämpö ja kuiva-ainepitoisuuden kasvaminen vaikuttavat sen sisältämien aineosien käyttäytymiseen. Nämä vaikutukset näkyvät esimerkiksi eri yhdisteiden rapautumisena (eng. scaling) lämmönvaihtopinnoille, jolloin haihduttamo ei toimi halutulla teholla. Erilaisia rapautumatyyppejä ovat kalsiumkarbonaatti-, natriumyhdiste-, oksaalihappo-, saippua- ja kuitu- sekä alumiini- tai silikaattirapauma.[7] Tässä luvussa tarkastellaan eri rapaumien ominaisuuksia ja esiintymistä mustalipeähaihduttamolla.

Kuten luvussa 3.1.3 Koostumus ja viskositeetti jo kerrottiin, johtaa mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden nouseminen tilanteeseen, jossa mustalipeän sisältämien veteen liuenneiden natriumsuolojen liukoisuusraja tulee vastaan. Saostuneet natriumsuolat voivat alkaa kiteytymään haihduttamon lämmönvaihtopinnoille heikentäen sen tehokkuutta. Koska epäpuhtauksien kertymät johtuvat korkeista ainepitoisuuksista, voidaan lämmönvaihtopinnat helposti puhdistaa kuumalla vedellä tai heikolla mustalipeällä, jolloin saostumat liukenevat jälleen prosessiin.[16]

Lämmönvaihtopinnoille kiteytyvät natriumpohjaiset epäpuhtaudet koostuvat pääasiassa kahdesta eri yhdisteestä, natriumsulfaattista Na_2SO_4 sekä natriumkarbonaatista Na_2CO_3 . Niiden on havaittu muodostavan kahdenlaisia kertymiä, burkeiittia ja (natriumsulfaatti-) dikarbonaattia. Burkeiitti on kaksoissuola, joka sisältää kaksi moolia natriumsulfaattia yhtä natriumkarbonaattimoolia kohden, kun taas dikarbonaatti sisältää kaksi moolia natriumkarbonaattia yhtä natriumsulfaattimoolia kohden. Burkeiitista ja dikarbonaatista käytetään yhteisnimitystä liukenevat kerrostumat (eng. soluble scale) niiden vesiliukoisuuden vuoksi. Mustalipeän korkeasta natriumkarbonaatti- ja natriumsulfaattipitoisuudesta johtuen niiden saostuminen kuiva-ainepitoisuuden noustessa on väistämätöntä, mikä vuoksi ne ovat yleisin rapauman laji ja niiden esiintymistodennäköisyys kasvaa korkeilla kuiva-ainepitoisuuksilla.[17] Mustalipeän karbonaattipitoisuuden suhde sulfaattipitoisuuteen määrittää kiteytyykö lämmönvaihtopinnoille burkeiittia vai dikarbonaattia. Korkea karbonaattipitoisuus johtaa dikarbonaatin kiteytymiseen ja korkea sulfaattipitoisuus burkeiitin kiteytymiseen. Pitoisuussuhteen ollessa lähellä yhtä voidaan havaita kummankin yhdisteen kiteytymistä. [16] Tutkimuksissa on todettu dikarbonaatin olevan burkeiittia

taipuvaisempaa kiteytymään lämmönvaihtopinnoille, mutta syytä tälle ilmiölle ei täysin tunneta.[18]

Näiden natriumpohjaisten yhdisteiden kiteytymistä lämmönvaihtopinnoille selittää niiden liukoisuusrajan käyttäytyminen lämpötilan muuttuessa. Burkeitin sekä dikarbonaatin liukoisuuden on todettu - ainakin korkeissa lämpötiloissa ($T > 100^{\circ}\text{C}$) – laskevan lämpötilan noustessa. Dikarbonaatin liukoisuusrajan käyttäytymistä eri lämpötiloissa käsitelleen tutkimuksen tulokset on esitetty kuvassa 5. Tutkimuksessa deionisoituun veteen liuotettiin natriumsulfaattia ja –karbonaattia dikarbonaattia vastaavassa suhteessa, yksi osa natriumsulfaattia ja kaksi osaa –karbonaattia. Tämä liuos lämmitettiin tutkittavaan lämpötilaan, minkä jälkeen systeemistä haihdutettiin vettä 3-5g/min ja suolojen käyttäytymistä seurattiin. Vaaleat pallot kuvaavat kokeissa tapahtuneita ydintymistapahtumia, mustat pallot tasapainopisteitä. Mustat kolmiot ja neliöt ovat verrokkituloksia muista tutkimuksista. Kuten kuvasta nähdään, liukoisuusrajoilla on selkeä taipumus laskea lämpötilan noustessa, vaikkakin vaikutus on melko maltillinen, noin kahden prosentin muutos liukoisuusrajassa 50°C –asteen muutosta kohden.[18] Toisaalta, kuten luvussa 3.1.3 Koostumus ja viskositeetti kerrotaan, mustalipeän viskositeetti nousee merkittävästi kuiva-ainepitoisuuden noustessa, mutta laskee lämpötilaa nostamalla. Tästä johtuen polttolipeän lämpötila voi hyvinkin olla 50°C –astetta pesulipeää korkeampi. Lämpötilannousu veden osuuden pienentyessä samanaikaisesti tehostaa kiteytymisprosessia entisestään liukoisuusrajan tullessa vastaan nopeammin.



Kuva 5: Dikarbonaatin liukoisuusraja lämpötilan funktiona[18]

Toisin kuin natriumpohjaiset rapaumat, kalsiumkerrostumat, jotka yleensä haihduttimissa ovat kalsiumkarbonaattia CaCO_3 , eivät ole vesiliukoisia. Kalsiumkarbonaatti voi yhdessä natriumkarbonaatin kanssa muodostaa kaksoissuola pirssoniittia. Pirssoniitti on osittain vesiliukoinen, jolloin kerrostumien puhdistaminen helpottuu. Kalsiumkarbonaattikerrostumien puhdistaminen vaatii painepesua tai kemikaalien tai happojen käyttöä.[18] Kalsiumkerrostumat ovat hyvin herkkiä korkeille lämpötiloille. Lämpötilan noustessa 90-130 °C –asteeseen, matalissa lämpötiloissa ligniiniin, oksaalihappoon tai suopaan sitoutuneet kalsiumionit vapautuvat. Reaktiossa syntyy kalsiumkarbonaattia, joka kiteytyy ja kiinnittyy lämmönvaihtopinnoille.[7]

Mustalipeän sisältämä suopa ja kuidut eivät varsinaisesti saostu haihduttamon pinnoille, mutta ne voivat kiinnittyä muihin kerrostumiin. Suopa sisältää kalsiumia enemmän, kuin muu mustalipeä, mikä voi edistää liukenemattomien kalsiumrapaumien kasvua. Tehokkaammalla suovan talteenotolla voidaan hidastaa kerrostumien kasvamista. Mustalipeän sisältämät kuidut voivat heikossa mustalipeässä muodostaa mustalipeää raskaampia kasaumia, jotka kerääntyvät haihduttamon alueille, joissa virtausnopeus on matala. Kuitukasaumiin voi kiinnittyä kalsiumkarbonaattia, jolloin ne voivat potentiaalisesti tukkia putkistoja liikkeelle lähtiessään.[16]

3.2.3 Kolloidisten systeemien käyttäytyminen

Kolloidisissa systeemeissä on läsnä samanaikaisesti kahta tai useampaa olomuotoa, joista dispergoitunut (hajaantunut) faasi on tasaisesti jakautuneena väliaineeseen (jatkuvaan faasiin). Tavallisia luonnossa esiintyviä kaasumaisia kolloideja ovat esimerkiksi usva ja savu, joissa kaasuun on dispergoituneena hienojakoisia nestepisaroita tai kiinteitä partikkeleita. Maito on nestemäinen kolloidi, jossa vesiliukoinen nestefaasi ja rasvapisararat muodostavat dispersion. Kiinteistä partikkeleista ja nesteistä koostuvia kolloidisia suspensioita ovat esimerkiksi maalit, tai tähän tutkimukseen oleellisesti liittyvä mustalipeä.[19]

Partikkelien koolla on suuri vaikutus seoksessa läsnä olevien partikkelien kokonaispinta-alan, ja sitä kautta molekyylien ja partikkelien järjestäytymiseen seoksessa, sekä seoksen ominaisuuksiin. Kun pallomaisen partikkelin tilavuus V kasvaa suhteessa säteen kolmanteen potenssiin r^3 , sen pinta-ala A kasvaa vain suhteessa säteen toiseen potenssiin r^2 . Tästä johtuen partikkeliaineksen kokonaismäärän pysyessä vakiona, mitä pienempiä partikkelit seoksessa ovat, sitä suurempi osa seoksen molekyyleistä kiinnittyy partikkelien pinnoille. Partikkelien keskinäisiä vuorovaikutuksia, sekä vuorovaikutuksia jatkuvan faasin kanssa tarkastellessa pintakemia on keskeisessä asemassa.[8]

Kolloidisten systeemien käyttäytymistä ja sisäisiä vuorovaikutuksia tutkittaessa kaksi tärkeintä käyttäytymismallia ovat kerrostuminen (eng. deposition) ja aggregaatio, eli yhteen kasautuminen (eng. aggregation). Kerrostumisella tarkoitetaan partikkelien kiinnittymistä pinnoille, kuten putkistojen tai säiliöiden seinille, aggregaatiossa

partikkelit muodostavat keskenään yksittäistä partikkelia isompia kokonaisuuksia.[20] Kolloidisten seosten käyttäytymistä selitetään DLVO-teorialla (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek -teoria). Teoria kuvaa seoksen kolloidista stabiiliutta, eli taipumusta minimoida pintojen kokonaispinta-ala muodostamalla aggregaatioita, puoleensavetävien van der Waalsin voimien ja hylkivien sähköisten kaksoiskerrostojen (eng. electrical double layer, EDL) vuorovaikutuksena. DLVO-teoria olettaa kolloidisysteemin olevan kvasistaattisessa tasapainossa, jolloin systeemin muutosnopeus on niin hidas, että sisäinen tasapaino säilyy jatkuvasti. Todellisuudessa näin ei kuitenkaan ole, vaan partikkelit ovat hajautuneena seoksessa ja altistuvat Brownin liikkeelle. Brownin liikkeellä tarkoitetaan väliaineessa olevien partikkelien satunnaista liikettä, joka johtuu niiden törmäilystä väliaineen molekyyleihin. Usein käytännön sovelluksissa partikkeleihin kohdistuu myös ulkoisia makroskooppisia virtauksia, jolloin myös hydrodynaamiset vaikutukset tulisi ottaa huomioon.[21]

Aggregaatioiden syntymiseksi olennaista on partikkeleiden väliset törmäykset ja niiden välisten vuorovaikutusten suotuisuus pysyvien yhdistymien luomiseksi. Toisiaan hylkivät partikkelit ovat stabiileja, eivätkä ne voi muodostaa aggregaatioita. Riippumatta partikkelien välisen vuorovaikutuksen laadusta, ei hylkivät tai puoleensa vetävät voimat aiheuta partikkelien törmäyksiä, sillä kolloidisten vuorovaikutusten vaikutusalue on hyvin lyhyt. Törmäyksien taustalla täytyy olla Brownin liikettä tai nesteen virtauksesta aiheutuvia hydrodynaamisia voimia.[20]

Partikkeleiden kerrostuminen pinnoille on hyvin samankaltainen tapahtuma, kuin aggregaatio, minkä vuoksi sitä voidaankin ajatella heteroaggregaationa, eli erilaisten partikkelien yhteen liittymisenä. Yksi merkittävimmistä eroista näiden kahden kasautumismekanismin välillä on partikkeleiden pinnoille kerrostumisen kyky tapahtua myös kolloidisesti stabiilissa tilanteessa. [20] Eräs kerrostumisen mekanismi on adsorptio, eli kalvomainen pinnoille kiinnittyminen. Adsorptiossa on usein kytkös hydrodynaamisten ja sähköisten vuorovaikutusten välillä. Tämä kytkös määrittää suoraan partikkelien adsorptionopeuden. Kun tarkasteltava pinta on vielä puhdas, virtaus vahvistaa puoleensavetäviä EDL-voimia partikkelien ja vastakkain varautuneen pinnan välillä kasvattaen adsorptionopeutta. Toisaalta, kun pinnalle on jo kerrostunut partikkeleita, hylkivät EDL-voimat saman merkkisesti varautuneiden adsorboituneiden ja adsorboituvien partikkelien välillä hidastavat adsorptiota.[21] Joissain tilanteissa adsorptiolla voi tästä johtuen olla suotuisiakin vaikutuksia, sillä pintaan kiinnittyneet partikkelit muuttavat prosessin ja pinnan välillä olevan vastakkaisen varauksen saman merkkiseksi, jolloin adsorboitunut kerros toimii suojaavana pintana. Jotta tämä tilanne saavutetaan, tulee prosessinesteessä olevien partikkeleiden varausten olla vakaita. Prosessilaitteiden puhtaana pysymisen kannalta kaikkein epäedullisin tilanne syntyy silloin, kun partikkelien varaus ei ole stabiili, vaan vaihtelee. Tällöin kerrostumien päälle syntyy uusia kerrostumia, koska prosessissa on läsnä jatkuvasti pinnan suhteen vastakkaisesti varautuneita partikkeleita.[22]

Prosessiympäristön vaihtelevuus ja erot raaka-aineiden laadussa tekevät kerrostumien muodostumisesta hyvin monimutkaisen ilmiön. Vaihtelevuudesta johtuen likaantumistapahtuma on jokaiselle prosessille hyvin yksilöllinen, eikä likaantumisen ennustaminen tästä syystä ole yksinkertaista tai tarkkaa. Myös prosessinesteiden sisältämien partikkelien ominaisuudet, esimerkiksi koko ja varaus, vaikuttavat suuresti niiden taipumukseen kiinnittyä pinnoille. Kun olosuhteet ovat kerrostumiselle suotuisat, on todennäköistä, että yksittäisten partikkelien lisäksi pinnoille kerrostuu eri aineiden muodostamia aggregaatioita. [22] Käytännössä likaantumisprosessi on siis monen eri mekanismin yhteistyön tulos.

Kerrostumien muodostuminen voidaan jakaa kolmeen päävaiheeseen. Ensimmäisessä vaiheessa aineen ja pinnan välille syntyy kontakti. Toisessa vaiheessa partikkelit kiinnittyvät pintaan. Kolmannessa vaiheessa pintaan kiinnittyneet partikkelit keräävät lisää partikkeleita. Ongelmalliseksi kerääntymäksi muodostuvat partikkelit, jotka selviävät nämä kaikki kolme vaihetta. Kuva 6 havainnollistaa tätä ongelmallisen lian muodostumisen prosessia. Partikkelien kiinnittyminen pinnoille ei lähtökohtaisesti ole ongelma, sillä prosessin partikkelikerrostumiin kohdistamat hydrodynaamiset ja mekaaniset voimat irrottavat osan kerrostumista niiden kasvaessa. Ongelmaksi muodostuvat prosessin kohdat, joissa virtausnopeus on matala, eivätkä hydrodynaamiset voimat ole tarpeeksi suuria irrottamaan valtaosaa pinnoille kiinnittyvistä partikkeleista.[22]



Kuva 6: Lian muodostuminen pintaan[22]

Partikkelien ja pinnan välisen adheesion, eli kahden eri aineen välisen vetovoiman, suuruus vaikuttaa partikkelien irrottamiseksi tarvittavaan energiaan. Mitä vahvempi partikkelien ja pinnan välinen adheesio on, sitä vaikeampaa pinnan puhdistus on. Prosesseissa, joissa on läsnä suuria mekaanisia ja hydrodynaamisia voimia likaantuminen on pääasiassa adheesion aiheuttamaa. Kolloidien suuri partikkelipinta-ala luo niille hyvät edellytykset tarttua pintoihin adheesion avulla.

3.2.4 Prosessiympäristön vaikutus likaantumiseen

Kuten aikaisemmin on kerrottu, prosessinesteellä ja sen virtausnopeudella on suuri vaikutus pintojen likaantumiseen. Virtausnopeuden luomat mekaaniset ja hydrodynaamiset voimat kohdistuvat partikkelikertymiin pyrkien irrottamaan ne

prosessipinnoilta. Edellä mainittujen prosessin ominaisuuksien lisäksi suuri vaikutus likaantumiseen on myös prosessipintojen lämpötiloilla sekä pinnanlaadulla.[23]

Lämpötilan vaikutusta likaantumiseen on vaikea arvioida, koska vaikutukset riippuvat käytännössä täysin prosessinesteen ominaisuuksista. Onkin yleisesti todettu, että lämpötilan nousu voi lisätä, vähentää, tai olla merkityksetöntä likaantumisen kannalta. Käytännön lähestymistavaksi on kuitenkin muodostunut oletus, jonka mukaan lämpötilan nousun myötä likaantuminen lisääntyy. Tämä johtuu prosessinesteiden taipumuksesta palaa pinnoille korkeissa lämpötiloissa sekä korroosion ja muiden kemiallisten reaktioiden nopeutumisesta. Aiemmissa lämpötiloissa likaantumisenopeuden laskemisen lisäksi kerrostumien on havaittu olevan helpommin poistettavissa. Toisaalta alemmat lämpötilat lisäävät joissain tapauksissa kiteytymistä ja prosessinesteen kiinteytymistä.[23]

Pinnanlaadulla on monenlaisia vaikutuksia likaantumistaipumukseen. Edellisessä luvussa kerrottiin kolloidien hyvien adhesiivisten ominaisuuksien johtuvan niiden suuresta pinta-alasta. Pinnanlaatu, eli sen tasaisuus, vaikuttaa suoraan pinnan kokonaisalaan. Mitä tasaisempi pinta on, sitä pienempi on pinta-ala, jolle partikkelit voivat tarttua. Tätä voidaan havainnollistaa esimerkiksi kahden pisteen A ja B välille vedetyllä reitillä. Suora viiva (tasainen pinta) on lyhyin reitti pisteestä A pisteeseen B, ja jokainen mutka (kuoppa tai kohouma pinnassa) lisää matkaa. Pinta-alan kasvamisen lisäksi epätasaisuudet luovat ydintymiskeskuksia, joihin partikkelien on helppo kiinnittyä prosessinesteen pintoja puhtaana pitävien virtausominaisuuksien vaihdellessa pinnanmuotojen mukaan. Karkeaan pinnan lisätessä partikkeleiden kiinnittymisen helppoutta, se myös vaikeuttaa niiden irrottamista pinnasta, eli pinnan puhdistamista.[23]

3.3 Prisman puhtaanapito

Jotta refraktometrin mittaustulokset olisivat aina luotettavia, tulee prisman olla puhdas ja hyvässä kunnossa. Useimmissa sovelluskohteissa refraktometrin prisma voi pysyä puhtaana ilman ulkoisia toimenpiteitä, mutta tämä vaatii oikeanlaiset olosuhteet. Prismen päälle muodostunut kerrostuma voi johtua liian alhaisesta prosessin virtausnopeudesta tai lämpötilaerosta refraktometrin kärjen ja prosessinesteen välillä. Jos virtausnopeuden kasvattaminen ja lämpötilaerojen tasaaminen eivät ole mahdollisia, tai ne eivät yksistään riitä pitämään prismaa puhtaana, voidaan refraktometrin kärkeen asentaa pesusuutin.[3]

3.3.1 Prismen pesu

Prisma voidaan pestä huuhtelemalla sitä refraktometrin pesusuuttimesta virtaavalla höyryllä tai korkeapainevedellä. Esimerkiksi mustalipeää mitatessa pesuun käytetään höyryä. Pesuneste määräytyy suoraan käyttökohteen ja mitattavan prosessinesteen perusteella, ja elintarviketeollisuudessa käytetylle pesuvedelle tai -höyrylle on vielä erityiset vaatimukset puhtaudesta. Pesunesteen lisäksi voidaan vaikuttaa pesujen kestoon, taajuuteen sekä paineeseen.[3] Koska tässä työssä tutkitaan höyrypesua mustalipeä prosessissa, ei muita pesumenetelmiä käsitellä teoriaosuudessa enempää. Puhuttaessa pesusta, viitataan aina höyrypesuun mustalipeäprosessissa.

Taulukossa 3 on kuvattu K-Patents Oy:n käyttämät ohjeet arvot pesuparametreille PR-23-SD –refraktometrin höyrypesulle. Näiden arvot riippuvat mustalipeän koostumuksesta. Yleisesti on todettu, että usealla lyhytkestoisella pesulla saavutetaan parempi lopputulos, kuin harvalla pitkäkestoisella pesulla. Pitkäkestoiset pesut myös aiheuttavat prismaan enemmän kulumista ja voivat polttaa prosessinesteen kiinni prisman pintaan, minkä seurauksena likaantuminen nopeutuu entisestään.[3,24]

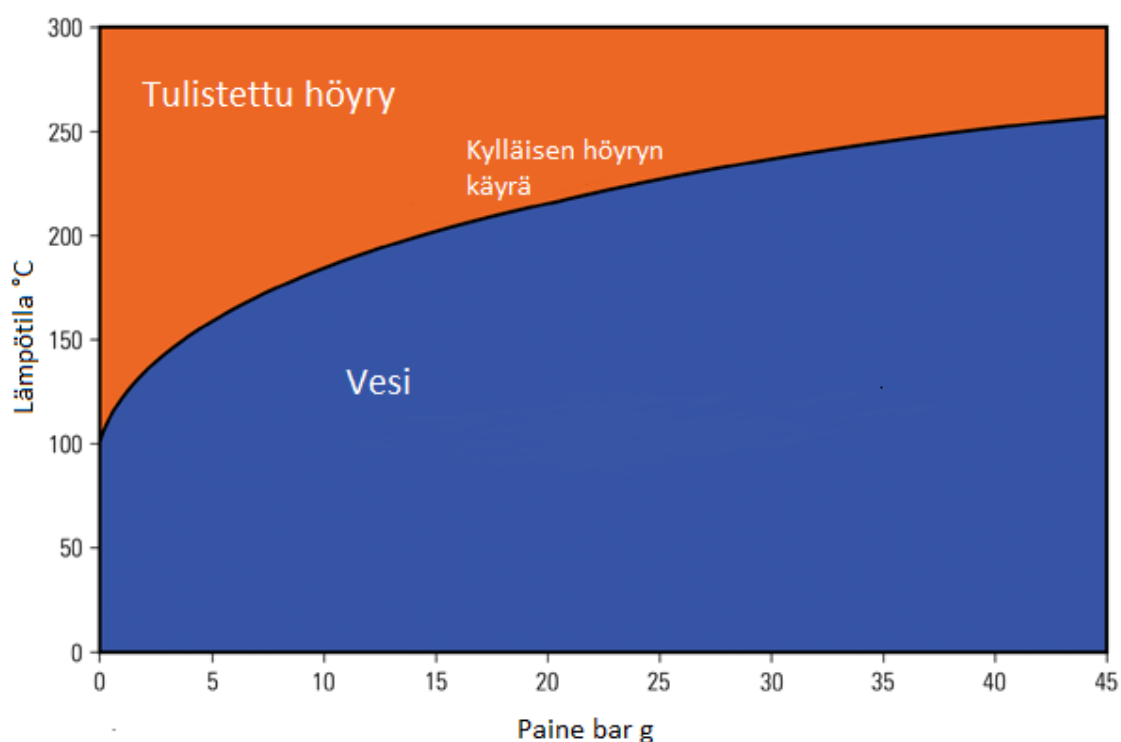
Mustalipeän polttoprosessiin osallistuvien tahojen muodostama neuvottelukunta BLRBAC (Black Liquor Recovery Boiler Advisory Committee) suosittelee pesun minimikestoajaksi 7-10 sekuntia 20 minuutin välein. Pesupaineen tulisi saman ohjeistuksen mukaan ideaalitalanteessa olla 35psig prosessipaineen yläpuolella.[24] Taulukossa 3 esitettyjen K-Patentsin käyttämien arvojen voidaan todeta poikkeavan selvästi BLRBAC:n suosituksesta pesuajan ollessa alimmillaan noin puolet suosituksesta. Arvojen poikkeavuutta selittää esimerkiksi se, ettei BLRBAC:n ohjeistuksessa ole huomioitu mustalipeän vahvuutta. Suurimmat erot arvojen välillä onkin heikon mustalipeän pesussa. Tällöin riittävän pesuvälin on todettu olevan jopa 6 tuntia 20 minuutin sijaan. Vahvaa mustalipeää mitatessa käytetyt pesu- ja väliajan arvot ovat hyvin lähellä ohjeistusta, mutta paine on paljon ideaalitalannetta korkeampi.[3]

Pesuparametrit Safe-Drive venttiilin pesusuuttimelle						
	Pitoisuus	Minimiylitys prosessi- paineeseen	Maksimiylitys prosessi- paineeseen	Pesu- aika	Palau- tuminen	Väliaika
Höyrypesu	10–30 %	2 bar (30 psi)	4 bar (60 psi)	2–3 s	20 s	120–360 min
	30–60 %	3 bar (45 psi)	6 bar (90 psi)	3 s	20 s	20–60 min
	60–90 %	4 bar (60 psi)	8 bar (120 psi)	3–5 s	20 s	15–25 min

Taulukko 3: Pesuparametrit höyrypesulle [3]

3.3.2 Höyry

Veden lämpötilan noustessa kiehumispisteeseensä 100 celsiusasteeseen vesimolekyylien värähtelyn nopeus kasvaa. Tämä johtaa veden olomuodon muuttumiseen nesteestä kaasuksi, höyryksi. Höyryllä on kaksi erilaista tilaa; kylläinen ja tulistettu. Kuvassa 7 on esitetty kylläisen höyryn käyrä. Käyrällä vesi ja höyry ovat aina tasapainossa. Tämä tarkoittaa, että systeemissä sekä vesi ja höyry ovat aina samassa lämpötilassa ja paineessa, ja suurin mahdollinen määrä höyryä kyseisessä paineessa ja lämpötilassa on höyrystynyt (tämä termi kylläinen höyry). Käyrän yläpuolinen osio kuvaa tulistetun höyryn aluetta, käyrän alapuolella vesi on täysin nestemäisessä muodossa. Paineen noustessa myös veden höyrystymislämpötila nousee.[25]



Kuva 7: Kylläisen höyryn käyrä

Kun vettä lämmitetään suljetussa kattilassa kiehumispisteeseensä, se alkaa höyrystyä. Muodostunut höyry vie moninkertaisen tilavuuden veteen nähden, joten paine kattilan sisällä kasvaa. Kuten kuvasta 5 nähdään, paineen noustessa myös höyryn lämpötila

nousee. Kun lämmittämistä jatketaan, paineen ja lämpötilan nousu jatkuu, mutta kattilassa säilyy veden ja höyryn tasapaino. Tässä tilassa olevaa höyryä kutsutaan kylläiseksi höyryksi. Tuomalla lisää lämpöenergiaa systeemiin kaikki vesi ei kuitenkaan höyrysty, vaan paineen nousu suhteessa lämpötilan nousuun kasvaa. Kattilan lämpötila ja paine seuraavat tällöin kylläisen höyryn käyrää.[25]

Kun systeemiin luodaan ulkoinen paine lämpötilan säilyessä vakiona, osa höyrystä tiivistyy takaisin vedeksi. Säiliön sisäinen paine pysyy kuitenkin ennallaan, sillä sen sisältämän kaasu-neste –seoksen tiheyden kasvaminen (nesteiden määrä suhteessa kaasun määrään) kompensoi ulkoista painetta. Systeemin ulkopuolisen paineen laskiessa vakiolämpötilassa vesi alkaa uudelleen höyrystymään, kunnes kaikki vesi on höyrystynyt. Hetkellä, jolloin kaikki vesi on höyrystynyt, mutta paine säilyy vielä vakiona, puhutaan kuivasta kylläisestä höyrystä. Tällöin systeemissä ei ole enää yhtään nestettä. Jos paineen alentamista jatketaan tästä edelleen, alkaa myös säiliön sisäinen paine laskemaan. Koska lämpötila ei kuitenkaan muutu, ei höyryn ominaisuudet enää vastaa kylläistä höyryä, vaan sen tila on muuttunut tulistetuksi. Tällöin höyry on kuivaa ja vastaa ominaisuuksiltaan täysin kaasua.[25] Tulistettua höyryä voidaan korkean hyötysuhteensa vuoksi käyttää tehtaissa lämmönsiirtoon. Koska tulistettu höyry on veden höyrystymislämpötilaa korkeammassa lämpötilassa, voi se luovuttaa lämpöä tiivistymättä, jolloin lauhteen (tiivistyneen höyryn) määrä höyrylinjassa vähenee.

3.3.3 Pintojen puhdistaminen höyryllä

Pintojen kerrostumat voivat koostua useista eri aineista, ja niiden irrottaminen voi olla vaikea prosessi. Kemiallisten puhdistusaineiden käyttäminen ei aina ole mahdollista prosessin luonteesta tai ympäristöstä johtuen, ja mekaaninen puhdistus yksistään ei usein ole tarpeeksi tehokasta. Höyry onkin sekä ympäristöystävällisten ominaisuuksiensa ja prosessin, että puhdistustehonsa puolesta erinomainen puhdistusratkaisu moneen sovellukseen.

Höyryä käytetään yleisesti tehtaissa lämmönsiirtoon ja voimalaitoksissa pyörittämään generaattoreita, joten sitä on myös hyvin saatavilla. Käyttämällä erilaisiin pesuprosesseihin höyryä vältetään kemikaalien käytöltä, jolloin kustannuksia saadaan laskettua ja toiminta on ympäristöystävällisempää. Käyttökohteita on lukemattomia kotitalouksien siivousvälineistä teollisiin pesulaitteisiin. Puhdistamisen ohella höyrypesun on todettu olevan todella tehokas keino esimerkiksi tappaa pölypunkkeja kodin tekstiileistä tai steriloida välineitä ja tiloja sairaaloissa ja lääketeollisuudessa. Washingtonin yliopiston tekemässä tutkimuksessa höyryn todettiin olevan käymälöiden pesuun hygieenisempi vaihtoehto, kuin mekaaninen puhdistaminen erilaisten puhdistusaineiden avulla. Paremman lopputuloksen lisäksi tutkimuksessa todettiin työtehon kasvaneen selvästi.[26]

Eräs höyryn hyvää puhdistuskykyä selittävistä ominaisuuksista on sen erittäin alhainen viskositeetti, jolloin se pääsee tunkeutumaan vaikeasti saavutettaviin paikkoihin.

Höyryn sisältämä lämpöenergia tehostaa pesussa tapahtuvia kemiallisia reaktioita ja muuttaa pinnoilla olevien kertymien koostumusta laskemalla niiden viskositeettia tai liuottamalla niitä tehokkaammin. Kiinteiden aineiden irrottaminen perustuu lian ja kiinnittymispinnan välisen sidoksen katkaisemiseen. Höyryn kaasumaiset virtausominaisuudet mahdollistavat tehokkaan tunkeutumisen pintakerroksen läpi ahtaisiin paikkoihin, minkä vuoksi korkealla paineella suihkutettu höyry toimii myös kiinteiden aineiden irrottamiseen erinomaisesti.[26]

Höyrypuhdistuksen tehokkuus mustalipeäprosessissa on monen lian irrotusmekanismin summa. Koska mustalipeä on vesiliukoinen suspensio, ja sen kuiva-ainepitoisuus vaikuttaa sen likaamistaipumukseen, on höyry erinomainen liuotin tässä tapauksessa. Mustalipeän kuiva-ainepitoisuuksien nousun aiheuttamat suolojen kiteytymät liukenevat höyrysuihkussa uudelleen ja irtoavat pinnalta takaisin prosessiin. Samalla, kuten prosessinesteen virtauksen aiheuttamat mekaaniset ja hydrodynaamiset voimat, likakerrostumaan kohdistettu höyrysuihku luo leikkausvoimia partikkeleihin ja irrottaa kerrostumia rikkomalla sidoksia sekä partikkelien, että partikkelien ja pinnan välillä. Toisaalta höyrysuihku luo myös turbulenttisia virtauksia puhdistettavalle pinnalle. Nämä virtaukset kohdistavat partikkeleihin nostetta repien niitä irti pinnasta.[23]

Höyrypesun toteutuksessa voidaan vaikuttaa käytännössä kolmeen eri tekijään; paineeseen, lämpötilaan sekä höyryn kulutukseen. Näistä paine ja lämpötila ovat kuvan 6. mukaisesti yhteydessä toisiinsa tietyin ehdoin. Kun kyseessä on kuiva kylläinen höyry, ei pelkkää painetta voida nostaa, sillä osa höyrystä tiivistyisi. Toisaalta lämpötilaa ei voida laskea laskematta painetta. Lämpötila voi kuitenkin kylläisen höyryn käyrään nähden olla käyrää korkeammalla (eli paine matalammalla). Etuna matalamman lämpötilan höyryllä on suurempi kosteusprosentti, eli se on tiheämpää.[27]

Koska pesussa käytetty höyry on prosessinestettä (mustalipeää) kuumempaa, höyry myös lämmittää pinnoilla olevia kertymiä muuttaen niiden liukoisuusrajoja. Tällöin saattaa ilmetä suolojen kiteytymistä (katso luku 3.2.2 Suolojen kiteytyminen), sillä natriumpohjaisten dikarbonaatin ja burkeiitin liukoisuusrajat laskevat korkeissa lämpötiloissa. Kuiva-ainepitoisuuden paikallinen laskeminen pesutapahtuman ytimessä kuitenkin kompensoi tätä. Koska lämpötila vaikuttaa erittäin vahvasti mustalipeän viskositeettiin (kuva 4), tehostaa lämmön nousu mustalipeän liikkuvuutta, jolloin höyrysuihkun hydrodynaaminen voima siirtää sitä pois tieltään.

Mustalipeähaihduttamon lämmönvaihtopinnoille muodostuva suolakerrostumat poistetaan siihen suunnitelluilla höyrynuohoimilla. Höyrynuohoimien toiminnan perustana ovat hydrodynaamiset voimat, tarkemmin törmäyspaineen huippu (Eng. Peak Impact Pressure, PIP), joka irrottaa kerrostumia seinämiltä. Haluttaessa laskea höyryn painetta, tulee törmäyspaineen vaikutus ottaa huomioon puhdistustehoa mietittäessä. Matalampaa painetta voidaan kompensoida suuremmalla höyrysuuttimella, jolloin höyryn virtausmäärää saadaan kasvatettua ja törmäyspaine pidettyä ennallaan. Pelkkä

paineen laskeminen on mahdollista tiettyyn, prosessikohtaiseen, pisteeseen asti, mutta tarve suuttimen kasvattamiselle on ilmeinen suurta paineen alentamista tavoiteltaessa. Paineen laskemisesta seuraava lämpötilan laskeminen tulee huomioida mahdollisesti kasvavana lauhteen määränä, millä saattaa olla eroosiota aiheuttava vaikutus pesukohteesta riippuen. Tutkimuksissa on todettu korkean paineen ja pienemmän suuttimen luovan suuremman törmäyspaineen suuttimen läheisyydessä, mutta pidemmällä etäisyyksillä matalapainesuuttimen suurempi virtausmäärä saa aikaan suuremman törmäyspaineen, ja se kohdistuu laajemmalle alueelle.[27]

3.3.4 Kuluminen

Prisman elinikä riippuu paljon mitattavasta prosessinesteestä (sitä kautta pesun tarpeesta) ja taulukossa 3 esitellyistä pesuparametreista; pääasiassa pesupaineesta, pesun kestosta ja pesujen väliajasta. Alhaisempia pitoisuuksia mitatessa prisma voi olla 10 vuodenkin päästä hyvässä kunnossa, sillä prisman pesuntarve on yleensä matalampi. Aina näin ei kuitenkaan ole, sillä mustalipeän monimutkaisesta koostumuksesta ja keittoprosessin vaihtelusta eri tuotantolaitosten välillä johtuen tarve pesulle on prosessikohtainen. Lähtökohta on kuitenkin, että prisma kestää vähintään kolme vuotta. Jos pesuhöyryn lämpötila ja paine pysyvät halutuilla alueilla, ei ongelmia prisman kulumisen muodossa käytännössä synny.[28]

Eniten prismaa kuluttavat olosuhteet syntyvät järjestelmän lauhteenpoiston ollessa liian tehoton tai sen mennessä epäkuntoon. Kun lauhteenpoisto ei toimi järjestelmän edellyttämällä tehokkuudella, pääsee lauhdetta höyryn mukana prosessin sisälle. Toisaalta höyryn ja prosessin lämpötilaerosta johtuen osittaista tiivistymistä tapahtuu vielä lauhteenpoiston jälkeenkin höyryn kulkiessa suuttimessa, sillä suutin on kontaktissa alhaisemmassa lämmössä olevan prosessinesteen kanssa. Suuttimessa tapahtuva kuivan kylläisen höyryn tiivistyminen on sitä maltillisempaa, mitä pienempi on lämpötilaero suuttimen ja höyryn välillä. Koska prosessin paine on höyrylinjaston painetta matalampi, lauhde höyrystyy (kuva 5). Höyrystyessään vesi laajenee voimakkaasti, jolloin paikallisesti syntyvät painepiikit voivat kuluttaa prismaa nopeasti. Joissain tapauksissa liian heikkoa lauhteenpoistoa voidaan kompensoida lyhentämällä pesun kestoa ja kasvattamalla pesutaajuutta. Tällöin höyrylinjassa olevan höyryn vaihtuvuus on tasaisempaa, eikä höyry jäähdy niin paljon muodostaen lauhdetta. Kokemuksesta tiedetään, että prisman ja muiden komponenttien elinikä ei vaihtelee merkittävästi höyryn lämpötilan ja paineen seurattessa kylläisen höyryn käyrää alle 188 celsiusasteen lämpötiloissa.[28]

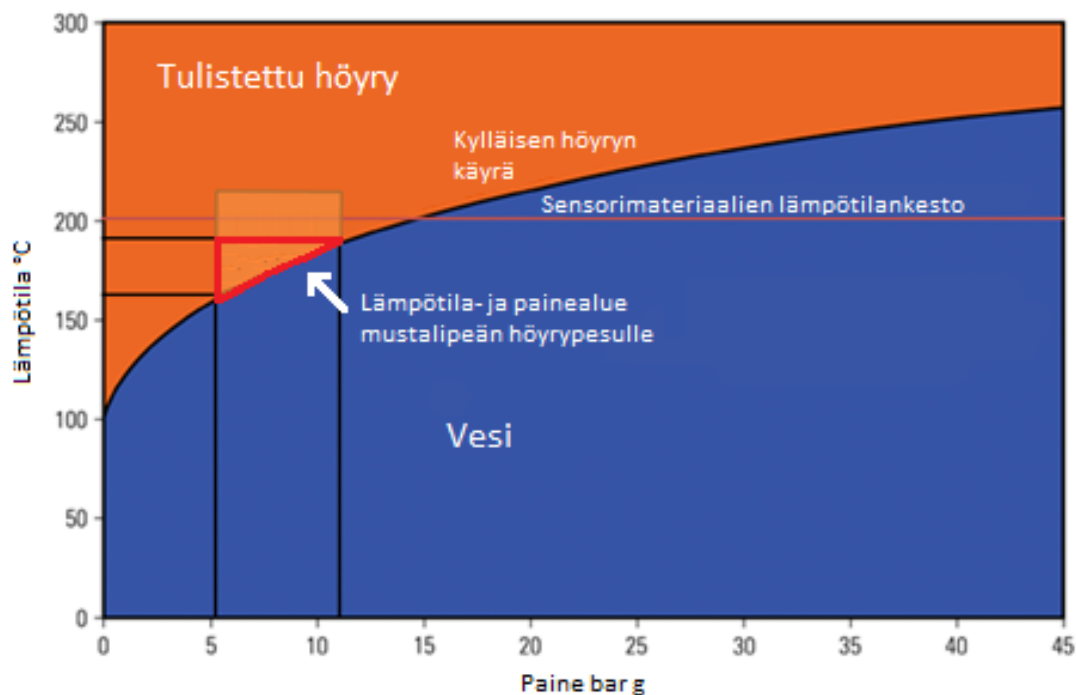
Kun prismaan syntyy kulumia, refraktometrin muodostama kuva alkaa vääristymään ja mittaustuloksen laatu laskee. Tasainen eroosio esiintyy prisman pinnan karhenemisena ja kuoppaantumisena, mikä osaltaan edistää prisman likaantumista, ja päinvastoin. Tästä johtuen on tavallista, että prisman loppuun kulumisen tapahtuu kiihtyvällä vauhdilla, kun likaantumis- ja kulumistapahtumat vahvistavat toisiaan.[28]

3.4 Pesun tilanne tutkimuspaikalla ennen tutkimusta

Ennen tutkimuksen aloittamista ja siitä mahdollisesti aiheutuvia muutoksia tutkimuspaikalla UPM Kymmene Oy:n Kuusankosken tehtaan haihduttamalla refraktometrin pesu on ohjelmoitu tapahtumaan 10 minuutin välein, pesun kesto on viisi sekuntia. Pesun jälkeen seuraa 15 sekunnin ajanjakso, jota kutsutaan palautumisajaksi. Palautumisaika on tarpeellinen, koska höyry on huomattavasti prosessinestettä kuumempaa. Prosessin lämpötila tutkimuspaikalla on noin 140 astetta, jolloin prisman pesu yli 180 asteisella höyryllä lämmittää refraktometrin kärkeä. Lämpötilanmuutos vaikuttaa refraktometrin laskemaan kuiva-ainepitoisuuden arvoon, minkä vuoksi refraktometri ei palautumisajan sisällä ole käytössä, vaan sen annetaan palautua normaalitilaansa. Tehdaskäynnillä huomasimme, että nykyinen 15 sekunnin palautumisaika ei ole riittävä, sillä refraktometrin kärjen lämpötila ei ole vielä tässä vaiheessa saavuttanut normaalitilannetta.[27]

Tehtaalta saatujen tietojen mukaan höyryn lämpötila ja paine jakotukilla (mistä höyry ohjataan tehtaan eri osiin) ovat vuorokauden- ja vuodenajasta riippumatta hyvin tasaiset. Suurta vaihtelua ei tapahdu kuin poikkeustilanteissa, kuten tehtaan alas-/ylösajon aikana. Normaalitoiminnassa olosuhteet tutkimuksen tekemiselle ovat todellinen käyttöympäristö huomioon ottaen erinomaiset. Jakotukilta matkaa varsinaiselle tutkimuspaikalle on noin 100 metriä, joten tehtaalta saatujen höyryn lämpötila- ja painearvojen perusteella ei voida vielä arvioida tilannetta tutkimuspisteellä. Tästä johtuen työtä varten suunniteltu tutkimusasema on varustettu usealla paine- ja lämpötilamittauksella, jolloin voidaan tutkia tarkasti tutkimusaseman asetusten aikaansaamia lämpötilan ja paineen muutoksia, sekä höyryn lämpötilaa ja painetta juuri ennen pesusuutinta.[27]

Vaikka tehtaan tuottaman höyryn lämpötila ja paine ovatkin hyvin tasaisia, on mittauspisteellä huomattu höyryn olevan varsin ongelmallista komponenttien kestoa ajatellen. Ensinnäkin korkea höyryn lämpötila rasittaa komponentteja ja aiheuttaa niiden rikkoontumisia. Joitakin komponentteja on jo päivitetty korkeampia lämpötiloja kestäviin malleihin, mutta lämpötilan laskeminen olisi kuitenkin suotavaa. Kuvaan 8 on hahmoteltu kylläisen höyryn käyrälle komponenttien keston kannalta suotuisin höyryn lämpötilaa ja painetta kuvaava alue. Tällä alueella pysyttäessä on huomattu komponenttien kestoon liittyvien ongelmien olevan minimaalisia, tai muusta kuin lämpötilasta johtuvia. Tähän työhön liittyviä tutkimuksia tehdessä tavoitteena on pysyä kuvan esittämällä alueella, ja selvittää sen rajoissa tapahtuvien muutosten vaikutusta prisman puhtaanapitoon. Optimitilanteessa pysyttäisiin aivan kylläisen höyryn käyrää noudattavassa lämpötilassa ja paineessa, mutta alueen sisällä pysyvä tulistusaste ei ole haitaksi. Kriittistä on, ettei lasketa käyrän alapuolelle. Tällöin höyryn seassa olisi vettä, joka voi vahingoittaa prismaa.[27]



Kuva 8: Lämpötila- ja painealue höyrypesulle mustalipeäprosessissa

Tutkimuspaikkaan tutustuttaessa huomattiin, että paikalla olevan refraktometrin prisma alkaa likaantumaan välittömästi pesutapahtuman loputtua. Tämä voitiin todeta refraktometrin kamerakennolle piirtyvän kuvan tarkkuutta kuvaavan QF-arvon alettua laskemaan tasaisesti pian höyrysuihkun katkettua. Heti pesun jälkeen QF-arvo oli noin 68, mistä se alkoi laskemaan tasaisesti, kunnes pysähtyi noin 40:een. Kyseisen refraktometrin mittaaman mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on noin 85 prosenttia, eli kyseessä on hyvin paksu seos, jolla on erittäin korkea viskositeetti (kuva 4). Mustalipeä kulkee mittauspisteessä 200mm putkessa, jonka ympärillä on noin 10 senttimetriä paksu eriste. Tätä eristettä ei ole kuitenkaan refraktometrin kohdalla noin puolen metrin matkalla, jolloin ympäristön lämpötila pääsee jäähdyttämään putken pintoja ja refraktometriä. Tällä voi olla suuri vaikutus likaantumisherkyyteen, sillä kuiva-ainepitoisuuden ollessa erittäin korkea, vaikuttaa lämpötila huomattavasti mustalipeän viskositeettiin. Tämän lisäksi pintojen ja prosessinesteen välinen lämpötilaero edistää likaantumista. Putkeen tulee eristys myös tähän kohtaan.[27]

4 Tutkimuksen tarkoitus

Tässä työssä tutkitaan refraktometrin prisman pesun onnistumiseen liittyvien parametrien vaikutusta lopputulokseen. Prisman puhtaus on onnistuneen mittauksen kannalta tärkeää, sillä prisman päälle kerääntynyt epäpuhtaus aiheuttaa vääristymiä mittaustulokseen tai estää kokonaan sen saamisen. Prosesseissa, joissa prisma likaantuu, voidaan refraktometrin prismaa puhdistaa automaattisella pesujärjestelmällä, joka sovelluksesta riippuen ohjaa korkealla paineella vettä tai höyryä prisman päälle irrottaen siihen kiinnittyneet epäpuhtaudet. Tässä tutkimuksessa keskitytään tutkimaan mustalipeäprosessissa tapahtuvaa höyrypesua.

Kuten taulukossa 3 on esitetty, eri kuiva-ainepitoisuuden mustalipeäprosesseille käytetään erilaisia pesuparametreja. Tyypillisesti korkeampi kuiva-ainepitoisuus tarkoittaa voimakkaampaa likaantumista, jolloin pesujen tulee olla pidempiä ja niitä pitää suorittaa useammin. Myös pesupaineen kasvatus on kuiva-ainepitoisuuden kasvaessa tarpeen, sillä mustalipeän samalla voimakkaasti nouseva viskositeetti vaikeuttaa höyrysuihkun tunkeutumista suuttimelta prismalle. Mustalipeän monimutkainen koostumus ja sen sekä prosessiolosuhteiden vaihtelu estävät tarkkojen pesuparametrien arvojen määrittämisen. Koska aihetta ei ole aiemmin tutkittu järjestelmällisesti, on pesuparametrien kuhunkin mittauspisteeseen toimivien arvojen asettaminen tapahtunut kokemuksen ja kokeilemisen kautta suuntaa antavia ohjearvoja hyväksi käyttäen.

Tämän tutkimuksen tarkoituksena on selvittää, minkälainen vaikutus pesuparametreilla on prisman puhdistumiseen ja puhtaana pysymiseen. Mittarina onnistuneelle pesulle käytetään refraktometrin mittaamaa QF-arvoa (Quality Factor). Quality Factor mittaa refraktometrin optisen kuvan terävyyttä asteikolla 0-200. Hyvän QF-arvon suuruus on vahvasti riippuvainen mustalipeän kuiva-ainepitoisuudesta ja koostumuksesta, eikä absoluuttista puhtaan prisman arvoa tälle voida esittää. Kokemuksesta tiedetään vahvaa, yli 80 prosenttia kuiva-aineita sisältävää, mustalipeää mitatessa puhtaan prisman QF-asettuu yleensä välille 60-70. Arvon laskiessa alle 40:n voidaan todeta prisman olevan hyvin voimakkaasti likaantunut, eikä mittaustulosta voida pitää luotettavana.

Onnistuneen pesun tulisi irrottaa prisman päältä kaikki epäpuhtaudet samalla rasittaen komponentteja mekaanisesti mahdollisimman vähän. Erään ongelman luo tehtaissa saatavilla olevan höyryn laatu, joka saattaa vaihdella olosuhteiden mukaan runsaasti. Pitkän höyrylinjaston aiheuttamat häviöt yhdessä ympäröivän lämpötilan kanssa tekevät lämpötilan tasaisena pitämisestä haastavaa. Höyryn lämpötilan poiketessa kylläisen höyryn käyrältä alaspäin osa höyrystä tiivistyy, jolloin höyryn mukana pesusuuttimen läpi voi päästä kulkemaan lauhdetta. Päästessään prosessiin, jossa vallitsee matalampi paine, lauhde höyrystyy uudelleen luoden samalla suuria ja äkillisiä painevaihteluita aivan prisman tuntumassa. Toisaalta lämpötilan ollessa tavoitearvoa korkeampi muodostuu ongelmaksi muiden komponenttien, kuten tiivisteen ja venttiilien, kesto. Näiden vaikeuksien välttämiseksi on tätä tutkimusta varten kehitetty tutkimusasema,

jolla pyritään pitämään höyryn lämpötila ja paine vakiona testiajojen aikana. Asemalla pyritään myös asettamaan lämpötila ja paine haluttuun pisteeseen kylläisen höyryn käyrällä, jotta näiden vaikutusta pesun onnistumiseen voidaan tutkia. Pesuaikaa ja pesutaajuutta säädetään DTR:n asetuksista.

5 Tutkimuslaitteisto ja menetelmät

Tutkimukset tehdään UPM-Kymmene Oyj:n paperitehtaalla Kouvolan Kuusankoskella mustalipeälinjaan haihduttamalla asennetulla refraktometrillä. Tutkimuksia varten linjaan kuuluvan refraktometrikokonaisuuden yhteyteen asennetaan tutkimusasema, jolla voidaan kerätä tarkkaa tietoa kulloinkin käytettävissä olevan pesuhöyryn ominaisuuksista. Tutkimusasemaa on myöhemmin tarkoitus kehittää eteenpäin niin, että sillä olisi mahdollista säätää pesusuuttimelle menevän höyryn lämpötila ja paine vastaamaan optimitilannetta. Lisäksi tavoitteena olisi sisällyttää kokonaisuuteen järjestelmä, joka refraktometrin prisman ongelmallisen likaantumisen ilmetessä osaisi automaattisesti muokata pesuparametreja pesutuloksen parantamiseksi.

Pesun onnistumista tutkitaan ajamalla testijaksoja useilla eri pesuparametreilla. Testijakso ajetaan läpi jokaisella muutettavissa olevien kolmen pesuparametrin (pesutaajuus, pesuaika, höyryn lämpötila ja paine) vaihteluvälien ääripäiden kombinaatioilla. Tällä saadaan selvitettyä sekä yksittäisen parametrin vaikutus lopputulokseen, että parametrien välinen ristivaikutus. Ristivaikutuksella tarkoitetaan parametrien keskenäisiä vuorovaikutuksia ja niiden merkitystä lopputulokseen. Esimerkiksi matalaa lämpötilaa ja painetta käyttäessä korkea pesutaajuus voi olla tehokas ratkaisu, mutta pesun toimiessa korkealla paineella ja lämpötilalla refraktometri voi vaatia enemmän aikaa palautuakseen normaalitoimintaan. Tällöin korkea pesutaajuus voi heikentää tilannetta. Tässä luvussa tutustutaan tarkemmin kokeissa käytettävään laitteistoon sekä tutkimusmenetelmiin.

5.1 Refraktometri PR-23-SD, DTR ja SDI2-SN

Tutkimuksessa käytettävä refraktometri on K-Patents Oy:n valmistama PR-23-SD prosessirefraktometri. Kyseistä mallia käytetään paperiteollisuudessa mustalipeän pitoisuusmittauksessa puumassan pesun jälkeen, haihduttamalla sekä soodakattilalla. Mustalipeän lisäksi PR-23-SD laite soveltuu viherlipeämittaukseen kaustisoinnissa. Kyseisen refraktometrin mittausalue taitekertoimelle on 1.32-1.53, vastaavasti pitoisuutena 0-100% painosta.

PR-23-SD on suunniteltu hyödyntämään Safe Drive –teknologiaa, mikä tarkoittaa sen olevan turvallisesti irrotettavissa prosessista ilman prosessin katkaisemista. Kuvassa 9 on esitelty PR-23-SD refraktometrikokonaisuus. Se sisältää itse refraktometrin (sensorin), SDI (Safe Drive Isolation valve) eristysventtiilin sekä kahta sensoria tukevan Dual Transmitter Unitin (DTR). DTR sisältää näytön, josta voidaan tarkastella sensorin mittaamia arvoja ja hallita sensorin asetuksia. Yhden DTR:n yhteyteen voi asentaa kerralla kaksi sensoria. Sensori asennetaan prosessiin sulkuventtiilin läpi. Sulkuventtiilissä oleva pesusuutin kohdistaa pesuhöyryn prismalle noin 45 asteen kulmassa.

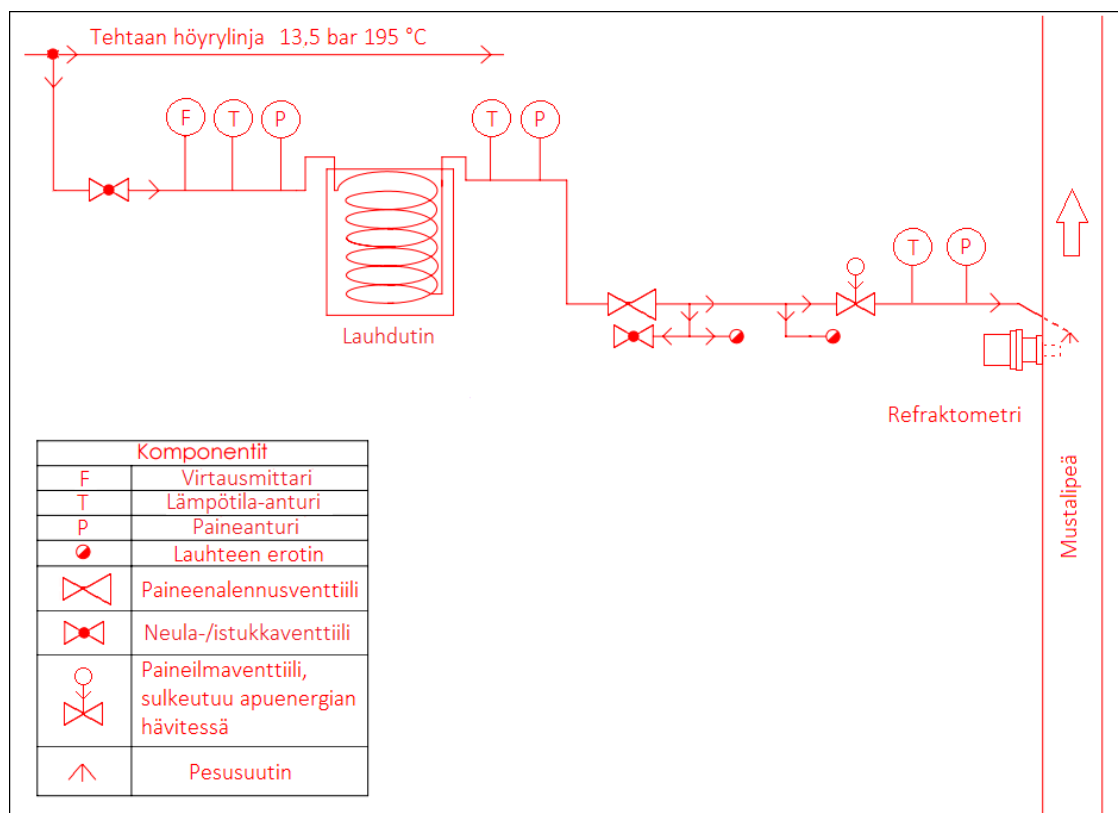


Kuva 9: DTR, sensori sekä SDI

5.2 Tutkimusasema

Tutkimusta varten suunniteltiin tutkimusasema, jonka tehtävänä on sekä kerätä tietoa pesuun käytetystä höyrystä, että muuttaa sen ominaisuuksia, eli lämpötilaa ja painetta. Tässä luvussa tutustutaan tutkimusaseman rakenteeseen ja toimintaan.

Tutkimusasema rakennettiin Trestonin liikutettavan ”yleisvaunu 5” kuljetusalustan ympärille. Vaunun alkuperäinen käyttötarkoitus on toimia pyörillä liikkuvana työkaluseinänä. Tähän päädyttiin sen sisältämän reikälevyseinän tarjoamien lukuisten kiinnityspisteiden vuoksi. Valmiiden kiinnityspisteiden ansiosta rakennusalustaa ei tarvinnut juurikaan muokata, vaan sopiva kiinnityspiste löytyi käytännössä kaikille komponenteille valmiina. Kiinnitysalustan reikälevyseinäkokonaisuus muodostui neljästä reikälevyseinäelementistä, joista kaksi oli päällekkäin ja kaksi toisiaan vasten. Vastakkain olleiden elementtien väliin jäi noin kuuden senttimetrin rako, joiden välille kiristettiin kierretankoja. Kierretangot lukitsivat elementit paikalleen, ja toimivat samalla kannakkeina komponenteille. Tutkimusten kannalta oleellisten komponenttien kaaviokuva on esitelty kuvassa 10.



Kuva 10: Tutkimusaseman komponenttikaavio

Tehtaalta vedetty höyrylinja saapuu tutkimusasemalla ensimmäisenä Endress+Hauserin Proline Prowirl D200 -virtausmittarille. Virtausmittarin toiminta perustuu Kármánin pyörrerata –periaatteeseen (eng. Karman vortex street), jossa epävakaa virtaus kiinteään kohteeseen ympäri aiheuttaa toisiaan seuraavien pyörteiden kuvion. Pyörteet aiheuttavat painevaihtelua, jonka perusteella voidaan laskea virtausnopeus putkessa.

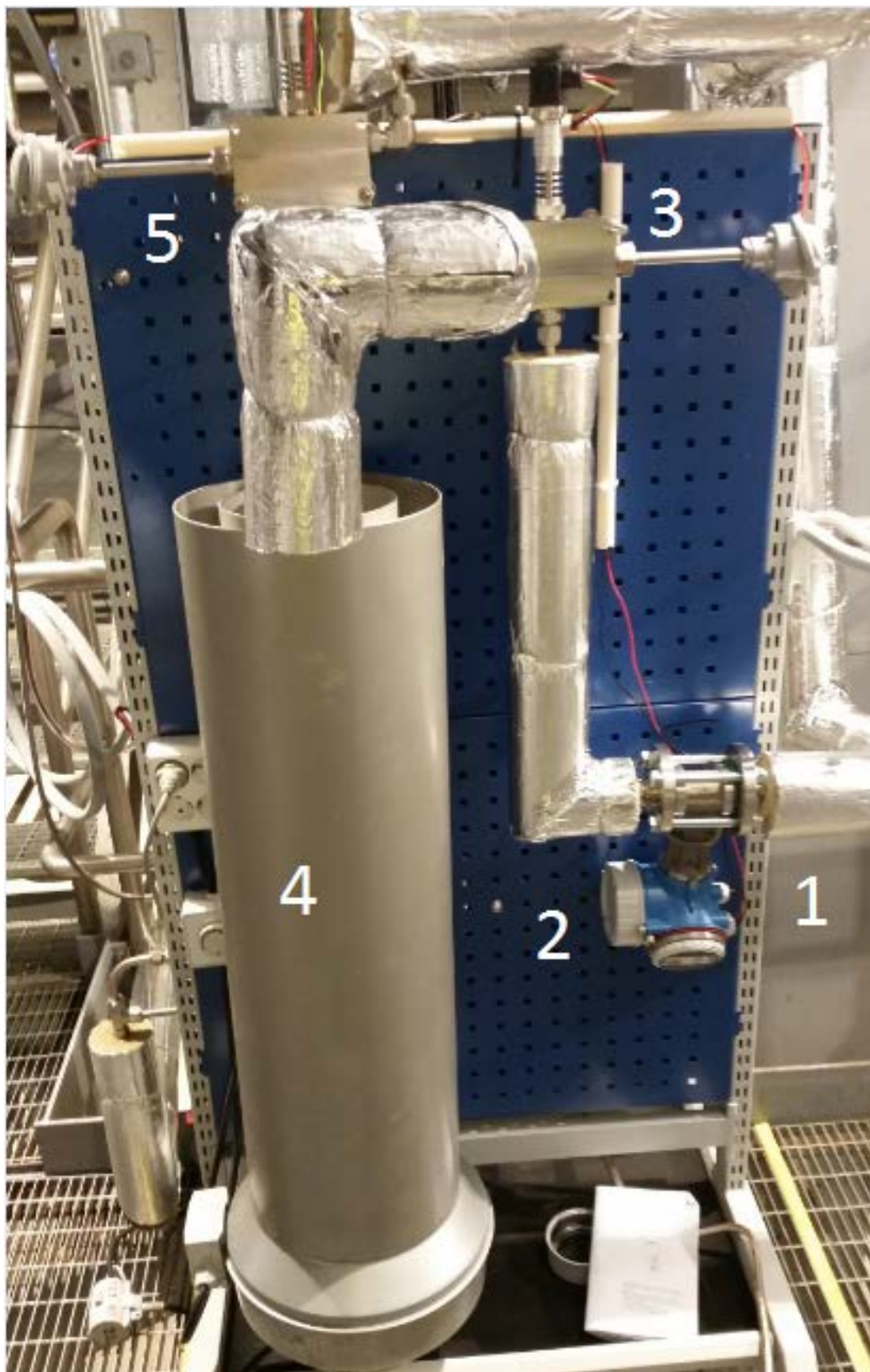
Virtausmittarilta höyry kulkee 12mm putkea pitkin mittalaitepisteeseen, jossa mitataan höyryn painetta ja lämpötilaa. Paine mitataan painelähettimellä, joka muuntaa paineen 4...20mA –milliampeeriviestiksi. Viestissä 4mA virta vastaa 0 barin painetta, ja 20mA virta painelähtetimen ylärajaa. Tutkimusasemassa käytetyistä painelähettimistä kolmen mittausalue on 0-25 baria ja yhden 0-60 baria. Lämpötilamittaukseen käytetään vastuslämpömittareita. Nämä lämpömittarit ovat vastuksia, joiden ominaisvastus muuttuu lämpötilan mukaan. Lämpömittareiden läpi johdetaan jatkuvasti vakiojännite, ja johtimissa kulkevaa virtaa mitataan. Kun lämpötila – ja ominaisvastus – muuttuvat, voidaan virranmuutosta mittaamalla määrittää lämpötilanmuutos.

Ensimmäisen mittalaitepisteen jälkeen höyry kulkee lauhduttimelle, jonka tarkoituksena on laskea höyryn lämpötilaa. Lauhdutin on metallinen putki, jonka sisällä kulkee kelalle kääritty höyrylinja. Kelalle käärityn höyrylinjan pinta toimii tässä lämmönsiirtopintana, joka siirtää lämmön höyrystä ympäröivään ilmavirtaan. Putken alapäässä on tuuletin, jonka nopeutta säätämällä voidaan säätää jäähdytystehoa. Lauhduttimelta höyry kulkee toiselle mittalaitepisteelle, joka on identtinen ensimmäisen mittalaitepisteen kanssa.

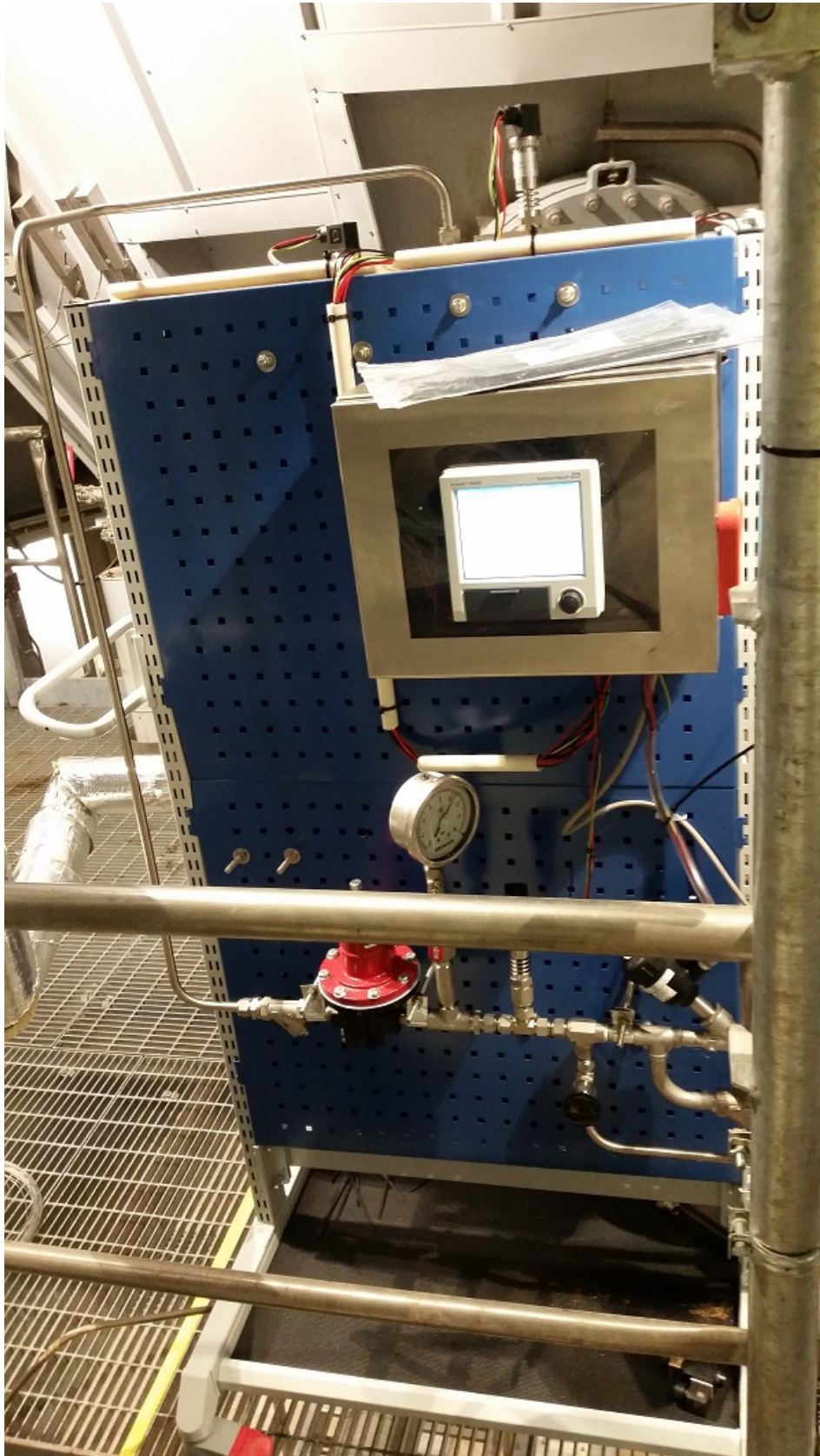
Toisen mittalaitteipisteen jälkeen höyry kulkee paineenalentimelle, jolla nimensä mukaisesti voidaan laskea painetta linjastossa. Alunperin tälle kohdalle suunniteltiin automaattisesti säätyvää venttiiliä, jolla painetta voitaisiin kontrolloida tarkemmin, sillä paineenalennin ei pidä painetta vakiona, vaan laskee halutun verran. Koska tehtaalta saadun painekäyrän vaihtelu oli melko pientä, saavutetaan paineenalentimella riittävän tasainen lopputulos. Vaikka paineenalentimessa on analoginen painemittari, on sen yhteyteen asennettu myös painelähetin. Lähettimen mittaustuloksen oli tarkoitus toimia säätyvän venttiilin ohjaussignaalina, mutta komponenttimuutoksesta huolimatta se päätettiin sisällyttää rakenteeseen paineenalentimen säätämisen helpottamiseksi ja toiminnan varmistamiseksi.

Paineenalentimen jälkeen höyry kulkee refraktometrin pesunohjausjärjestelmän sulkuventtiilille. Tämä ilmanpaineohjattu venttiili toimii DTR:n ohjaussignaalin perusteella, ja aukeaa pesusyklin käynnistyessä. Venttiilin yhteydessä on lauhteenpoisto, eli vedeksi tiivistyneen höyryn poistojärjestelmä. Sulkuventtiililtä höyry ohjataan kolmannen, aiempien kanssa identtisen, mittalaitteipisteen kautta pesusuuttimelle.

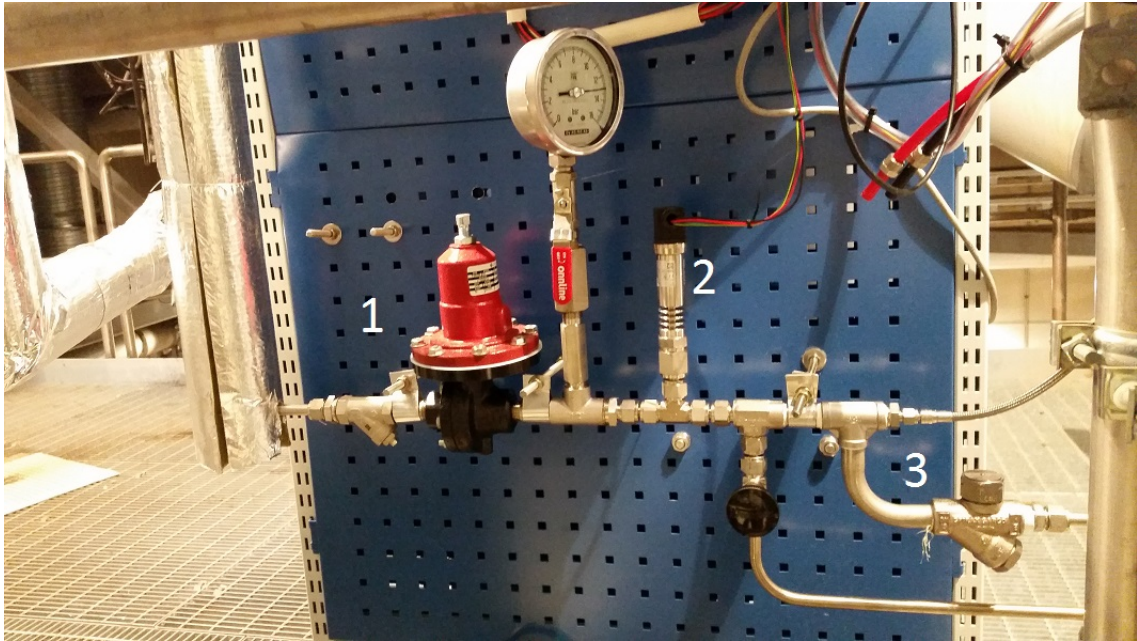
Mittalaitteiden keräämä data luetaan ja tallennetaan Endress+Hauserin Ecograph T RSG35 –dataloggerilla. Loggeri muuntaa mittalaitteilta tulevat milliampeeriviestit ja mitatut vastukset numeeriseksi arvoksi halutulle asteikolle. Tutkimusasemaan asennetulla loggerilla voidaan mitata kahdeksaa kanavaa (eli lukea kahdeksaa mittalaitetta) samanaikaisesti, ja kaikkien kanavien mitatut arvot tai käyrät saa samanaikaisesti näytölle, jolloin toimintaa on helppo seurata. Mitatut arvot voidaan tallentaa tiheimmillään yhden sekunnin välein, jolloin lyhytaikaisetkin poikkeamat arvoissa pystytään huomaamaan ja tallentamaan. Valmis tutkimusasema tutkimuspaikalle asennettuna on esiteltynä kuvissa 11-14.



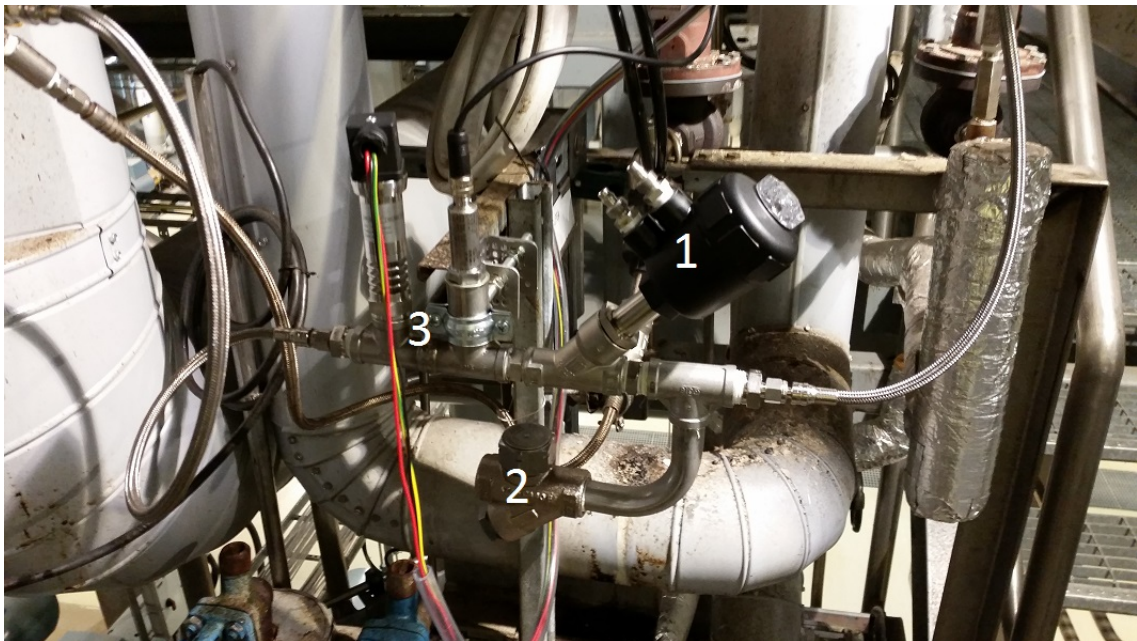
Kuva 11: tutkimusasema etupuolelta. Kuvassa: 1 = höyryn sisääntulo, 2 = virtausmittari, 3 = ensimmäinen paine-/lämpömittauspiste, 4 = lauhdutin, 5 = toinen paine-/lämpömittauspiste



Kuva 12: Tutkimusasema takaa. Dataloggeri metallikehikkoon kiinnitettyä



Kuva 13: Tutkimusaseman alareunan komponentit: 1 = paineenalennin, 2 = painemittaus, 3 = lauhteenpoistin.

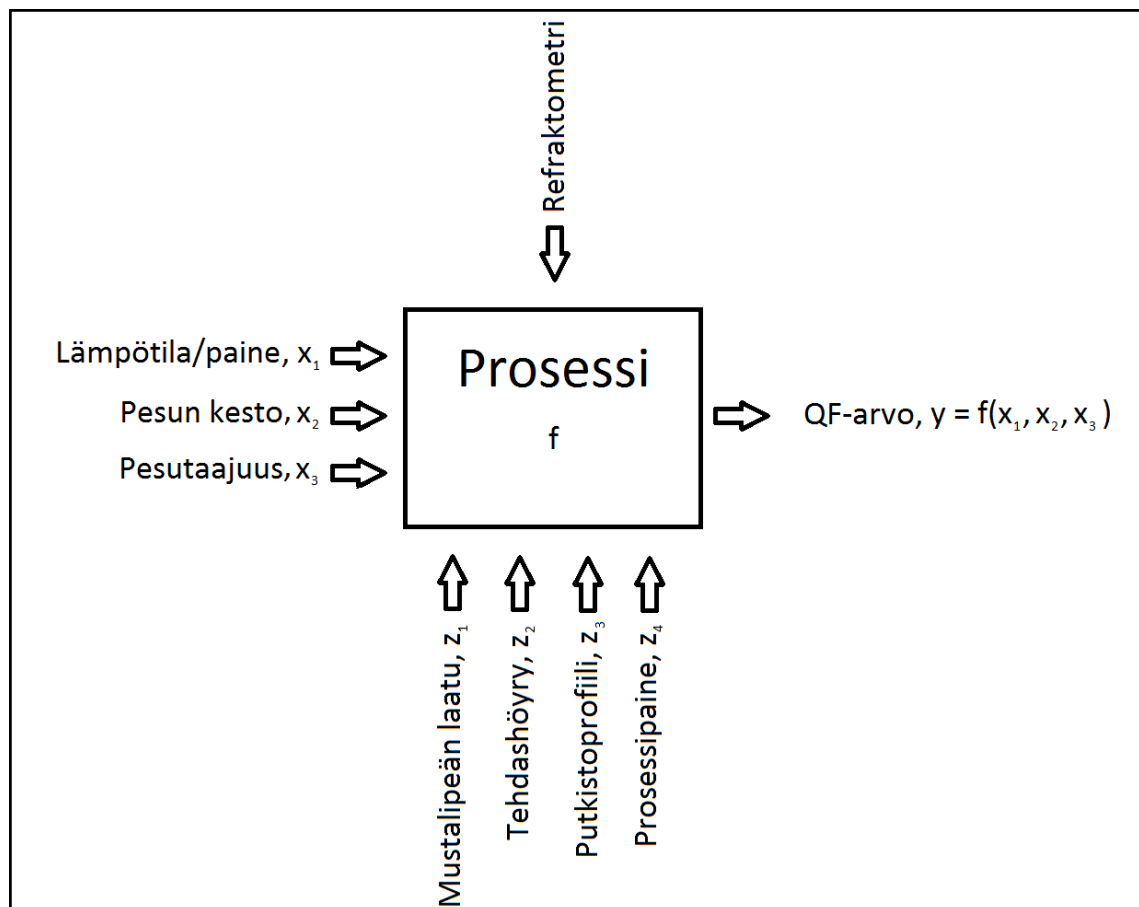


Kuva 14: Ennen suutinta olevat komponentit, tämän ja tutkimusaseman välissä neljän metrin höyryletku.
Komponentit: 1 = paineilmaventtiili (ohjaa pesujen käynnistymistä), 2 = lauhteenpoistin, 3 = paine-/lämpömittauspiste.

5.3 Tutkimusmenetelmät

Tutkittaessa eri tekijöiden vaikutusta prosessiin, on tärkeää huomioida kaikki lopputulokseen vaikuttavat muuttujat. Osa tutkimukseen vaikuttavista muuttujista on koejärjestelystä ja tutkijoista riippumattomia, mutta niiden mahdollinen vaikutus lopputulokseen voi tästä huolimatta olla tiedossa. Esimerkiksi tutkimusympäristön lämpötila on monesti (varsinkin tehdessä tutkimusta normaalissa käyttöympäristössä) kontrollin ulkopuolella, mutta samalla se voi heijastua merkittävästi tuloksiin. Tämän vuoksi kaikkien tutkimukseen vaikuttavien tekijöiden huomioiminen parantaa tulosten merkittävyyttä.

Kaikkien lopputulokseen vaikuttavien tekijöiden hahmottaminen helpottuu tekemällä prosessista visuaalinen malli. Kuvassa 15 on esitetty tätä tutkimusta kuvaava prosessimalli. Prosessin sisäänmenona on refraktometri ja ulostulona QF-arvo. Prosessinestettä mitatessa ulostulona on taitekerroin, josta määritetään nesteen konsentraatio, mutta QF-arvo on tässä tutkimuksessa parhaiten likaantumista kuvaava suure. Prosessia voidaan tässä mallissa ajatella funktiona, josta saadaan ratkaistua QF-arvo y muuttujien x avulla. Prosessilaatikon sivussa olevat muuttujat - lämpötila/paine, pesun kesto ja pesutaajuus - ovat hallittavia muuttujia, joiden vaikutusta prisman puhtaana pysymiseen, eli QF-arvoon, tutkitaan. Mallin alapuolella olevat muuttujat ovat prosessikohtaisia, ja niiden vaihtelua ei voida kontrolloida.



Kuva 15: Prosessimalli refraktometrista mustalipeäprosessissa

Mustalipeän laatu

Mustalipeän laatuun vaikuttavia tekijöitä ovat puulaatu ja sulfaattikeitossa käytetyt kemikaalit. Näistä kemikaalien koostumus ei vaihtelee tehtaan sisällä, mutta keitettävä puumassa sisältää eri puulajeja (koivua/kuusta/mäntyä), joiden koostumukset eroavat toisistaan. Eri lajikkeiden suhteellista määrää keitossa ei voida tietyllä ajanhetkellä tietää, joten niiden vaikutusta lopputulokseen on vaikea arvioida.

Tehdashöyry

Tehdashöyry on tutkimuspaikalla tehtaalta saatujen lämpötilakuvaajien mukaan kohtalaisen tasalaatuista, lämpötilan ja paineen vaihdellessa normaalitilanteessa enimmillään noin viisi prosenttia. Tutkimuksen kannalta tämä on hyvä asia, sillä vaikka tehdashöyryn ominaisuuksissa on hieman vaihtelua, on vaihtelu melko pientä ja seurattavissa tutkimusasemassa olevilla mittalaitteilla. Lisäksi tutkimusaseman sisältämä painesäätö tasoittaa paineen, jolloin myös lämpötilanvaihtelu rauhoittuu.

Putkistoprofiili

Putkistoprofiilin suorat vaikutukset pesutapahtumaan eivät ole kovin merkittäviä. Putkistoprofiili vaikuttaa kuitenkin prosessinesteeseen virtaukseen, jolla on vaikutus prisman puhtaana pysymiseen. Prosessinesteeseen virtaus on suurimmillaan putkiston ulkokaarteissa, jolloin virtaus pitää pintoja paremmin puhtaana. Hitaissa virtausnopeuksissa prosessissa olevilla partikkeleilla korkeampi on taipumus kasaantua pinnoille. Tutkimuspisteen refraktometri sijaitsee suorassa putkessa mutkan jälkeen, joten on oletettavaa, että prosessinesteeseen virtaus kyseisessä paikassa eroaa jossain määrin stabiilista suoran putken virtauksesta.

Prosessipaine

Prosessipaineen ja virtausnopeuden nousu vaikuttavat samanaikaisesti sekä positiivisesti pintojen puhtaana pysymiseen, että negatiivisesti prisman pesutapahtumaan. Prosessimallissa hallittavana muuttujana esitetty paine kuvaa höyryn painetta pesusuuttimella. Käytännössä todellinen pesupaine on höyryn ja prosessipaineen paine-ero, eli se saadaan vähentämällä prosessipaine paineesta suuttimella. Tämä tarkoittaa, että höyryn paineen pysyessä vakiona prosessipaineen vaihtelu heijastuu suoraan pesupaineeseen. Prosessinesteeseen virtaus pyrkii ohjaamaan höyrysuihkua prosessin suuntaiseksi, eli kääntämään pois päin prismalta. Virtausnopeuden noustessa pesupaineen tulisi siis kasvaa, jotta höyrysuihku osuu edelleen prismalle.

Menetelmät

Kokeellisen tutkimuksen haluttu lopputulos vaihtelee paljon tutkimuksesta riippuen. Tavoitteena voi olla selvittää eniten vaikuttavat tekijät, niiden optimaalinen arvo tai alue, jolla päästään haluttuun lopputulokseen, arvo, jolla vaihtelu on pientä, tai arvo, jolla hallitsemattomien tekijöiden vaikutus saadaan minimoitua. Tämän työn tarkoituksena on selvittää hallittujen tekijöiden muutoksien vaikutuksia pesun onnistumiselle ja prisman puhtaana pysymiselle. Lisäksi tavoitteena selvittää eniten lopputulokseen vaikuttavat tekijät. Tutkimuksessa tekijöille määritellään kaksi tasoa, korkea ja matala, joiden välillä niiden arvoa voidaan vaihdella. Tällä pyritään tutkimaan tekijöiden keskinäisiä ristivaikutuksia.

Kuvatun kaltaista tekijöiden vaikutuksen tutkimista varten on erilaisia lähestymistapoja. Yksinkertaisin tapa tutkia tekijöiden vaikutusta on niiden muutamien eri tasojen kokeileminen käytännössä. Tasojen kombinaatio valitaan kokemusten ja aiemman tietämyksen tai johtopäätösten avulla. Tätä tutkimusstrategiaa kutsutaan parhaan arvauksen lähestymistavaksi (eng. best-guess approach). Saavuttaakseen luotettavia tuloksia kokeen tekijällä tulee olla paljon kokemusta tai tietoa kyseiseltä alalta, jotta hän osaa valita oikein tutkittavat tekijät ja niiden tasojen kombinaatiot. Parhaan arvauksen lähestymistavan huonoiksi puoliksi voidaan laskea ainakin epävarmuus optimaalisesta tuloksesta, sillä kun testataan vain oletettavasti parhaaseen lopputulokseen johtavat yhdistelmät, jää selvittämättä kaikkien kombinaatioiden yhteisvaikutukset. Lisäksi, jos ensimmäiset testit eivät tuotakaan haluttua lopputulosta, voi tutkimuksesta tulla pitkä, ja se etenee arvausten varassa.

Yksi tekijä kerrallaan –lähestymistapa (eng. one-factor-at-a-time) on järjestelmällisempi ja tutkii jokaisen tekijän vaikutusta lopputulokseen. Tätä menetelmää käytettäessä valitaan jokaiselle tekijälle alkutaso, minkä jälkeen tekijöitä säädetään yksitellen muiden tekijöiden pysyessä alkutasollansa. Tällä menetelmällä voidaan tutkia jokaisen tekijän itsenäistä vaikutusta lopputulokseen, mutta se ei huomio tekijöiden ristikkäisvaikutuksia millään tasolla. Ristikkäisvaikutukset ovat hyvin tavallisia, ja niiden ollessa läsnä kuvattua tutkimusmenetelmää käytettäessä, saadut tulokset eivät ole luotettavia. Tästä johtuen, tutkittaessa useiden tekijöiden vaikutuksia, parhaimpaan lopputulokseen päästään käytettäessä kombinatorista tutkimusmallia (eng. factorial).

Kombinatorinen tutkimusmalli antaa tekijöiden ja niiden tasojen määrän mukaan pienimmän mahdollisen testimäärän ja niiden kombinaatiot. Erilaisten yhdistelmien ja testien määrä kuitenkin kasvaa eksponentiaalisesti tasojen ja tekijöiden määrän lisääntyessä. Yleisesti käytetty tutkimusmalli on 2^k –malli, jossa luku kaksi viittaa tekijöiden tasojen määrään, ja k on tekijöiden lukumäärä. Kahdella tekijällä kyseisen mallin läpi vieminen vaatii neljä testiä, kolmella tekijällä kahdeksan, ja niin edelleen. Kuten mallin nimestä voidaan jo huomata, tasojen määrä vaikuttaa testien määrään tekijöiden määrä enemmän, joten työmäärän rajoittamiseksi voidaan joutua tekemään

olettamuksia. Valitseminen tasojen lukumääräksi kaksi on jo itsessään oletus, jonka mukaan tekijöiden käyttäytyminen tasojen välissä on täysin lineaarista.

Tässä työssä käytetään kahden tason kombinatorista tutkimusmallia. Tekijöiden määrän eksponentiaalisesti kasvattaman testien ja datan määrän vuoksi tutkittavia tekijöitä on tutkimukseen valittu kolme. Tutkittavia tekijöitä ovat pesupaine, pesun kesto ja pesujen väliaika. Tekijät ja niille valitut tasot on esitelty taulukossa 4. Tutkimuksissa ajetaan läpi näin ollen yhteensä kahdeksan testikombinaatiota. Tällä menetelmällä joudutaan kuitenkin tekemään yllä mainittu oletus lineaarisuudesta, mutta tulosten laajuus tutkimuksiin käytettävissä olevaan aikaan suhteutettuna on hyvä. Vaikka tutkimuksissa kerätyn datan perusteella ei voitaisikaan tehdä todella tarkkoja päätelmiä mallin käyttäytymisestä, saadaan tällä eri tekijöiden vaikutuksista yleiskuva, jonka perusteella voidaan jatkotutkimuksia laajentaa ja kohdentaa tarkemmin.

	Paine	Pesun kesto	Pesujen väliaika
Matala	10 bar	4 s	5 min
Korkea	13,5 bar	8 s	30 min

Taulukko 4: Tutkittavat tekijät ja niiden arvot

Tekijöiden tasojen arvoihin päädyttiin valitsemalla matalaksi tasoksi pienin arvo, jolla pesutapahtuma toimii tehokkaasti yksittäisen pesun ajan nostoen QF-arvon takaisin alkuperäiseen huippulukemaansa. Paineen arvot ovat paineenalennusventtiilin asetusarvoja, eivätkä todellisuudessa varsinainen pesupaine, joka riippuu paineesta pesusuuttimella, sekä prosessipaineesta. Kun paine asetettiin alle 10 barin arvon, esti prosessin vastapaine höyrystiikun tunkeutumisen prismalle. Korkea taso on paine, joka saatiin tehtaan höyrylinjasta. Paine oli käytännössä rajoittamaton, mutta paineenalennin oli asetettu 13,5 barin kohtaan. Vaikka vaihtelut paineessa olivat tehtaalta saadun datan mukaan pieniä, saatiin tällä rajattua yläpaine varmasti 13,5 bariin.

Pesun keston ollessa alle 4 sekuntia ei höyrystiikku kerennyt tunkeutumaan tehokkaasti prismalle ennen pesuventtiilin sulkeutumista. Yläarvo on valittu hieman suositusten yläpuolelta. Pesujen väliajan kohdalla matalan tason viiden minuutin arvoon päädyttiin, jotta suurin osa ajasta on tehollista mittauksista, eikä prisman pesua. Höyrystiikun lisäksi jokaiseen pesutapahtumaan kuuluu 20 sekunnin palautumisaika, minkä aikana refraktometri ei mittaa. Korkean tason arvo on selvästi suurempi, kuin muissa vastaavissa mittauspisteissä. Arvot eivät ole tiukasti sidottuja tutkimuspaikalla käytettyihin arvoihin, koska eri mittauspaikeilla voidaan käyttää eri arvoja. Tästä syystä arvot tutkivat tilannetta yleisemmällä tasolla.

6 Kokeiden suorittaminen

Tämän tutkimuksen kokeissa tutkitaan höyryn lämpötilan ja paineen, pesutaajuuden ja pesutiheyden vaikutusta refraktometrin prisman pesuun mustaliipeäprosessissa. Käytännössä muutettava parametri on höyryn paine, sillä linjassa muodostuva lauhde kertoo höyryn lämpötilan olevan juuri höyrystymispisteessä. Höyryn tiivistyessä lauhde poistetaan linjasta, ja tuoretta höyryä tuodaan tilalle. Kaikille muuttujille on määriteltä kaksi eri tasoa: matala ja korkea. Näin syntyvien kahdeksan kokeen lisäksi tutkimukseen sisällytetään yksi kontrollitesti, joissa pesu kytketään kokonaan pois päältä. Testiparametrien arvoista pesusyklin taajuudelle ja kestolle valittiin maksimi ja minimi käytössä olevien parametrien ylä- ja alapuolelta. Paineen minimiarvoksi valittiin paine, jolla pesut vielä onnistuivat, maksimi on käytännössä tehtaan höyrylinjan maksimipaine. Painepeikkien välttämiseksi paineenalennusventtiilin rajoitin säädettiin kuitenkin paineeseen 13,5 baria, eikä rajoitusta poistettu kokonaan käytöstä. Mittauspiste oli tutkimusasemalla, jonka jälkeen ennen pesusuutinta höyry kulki vielä neljä metriä pitkän letkun lävitse. Tämän luoman painehäviön vuoksi ero pesusuuttimella ei ollut yhtä suuri, kuin tutkimusasemalla.

Kokeiden suorittamisen ja tulosten riippumattomuuden kannalta oleellista on, etteivät tulokset vääristy minkään ulkoisen tekijän tai edellisen koesuorituksen vaikutuksesta. Tämän vuoksi testien suoritusjärjestys on satunnainen. Numeroitujen testien järjestyksen sekoittaminen tehtiin Microsoftin Excelissä satunnaislukugeneraattorin avulla. Testien asetukset ja satunnaisesti luotu testijärjestys on esitetty taulukossa 5. Viiva testirivillä tarkoittaa pesun puuttumista. Tekijöiden eri tasojen arvot esitettiin edellisessä luvussa taulukossa 4.

Testi	Lämpötila/Paine	Pesutaajuus	Pesuaika
0	-	-	-
1	Matala	Tiheä	Lyhyt
3	Matala	Harva	Lyhyt
5	Matala	Tiheä	Pitkä
2	Korkea	Tiheä	Lyhyt
6	Korkea	Tiheä	Pitkä
8	Korkea	Harva	Pitkä
7	Matala	Harva	Pitkä
4	Korkea	Harva	Lyhyt

Taulukko 5: Testien suoritusjärjestys

Prisman puhtaana pysymistä arvioidessa tarkastellaan refraktometrin mittakuvan tarkkuutta ilmaisevan QF-arvon käyttäytymistä testien aikana. Tutkittaessa QF-arvoa pesujen välissä, suuri vaihtelu kertoo likaantumisesta. Vaihtelun suuruutta tarkastellessa tulee huomioida, ettei mittalaitteen toiminnan kannalta merkityksellisintä ole miten korkealla QF-arvo tilapäisesti on, vaan sen keskimääräisen arvon suuruus tai sen keskihajonta. QF-arvo tallentuu muistiin testien aikana sekunnin välein tarkkana arvona,

ja tästä otoksesta lasketaan Microsoftin Excelissä testidataa kuvaavia edelläkin mainittuja suureita, kuten keskihajonta, keskiarvo, minimi ja maksimi.

7 Tulokset

Tässä luvussa käydään läpi tutkimussuunnitelman mukaan tehdyillä testeillä kerätylle datalle suoritettu analyysi. Datan analysoimiseen käytetään IBM:n SPSS 23 Statistics ohjelmaa, ja sillä luodulla mallilla suoritetaan kovarianssianalyysi. Kovarianssianalyysillä tutkitaan kahden tai useamman ryhmän keskiarvojen tilastollisesti merkitseviä keskinäisiä poikkeavuuksia. Poiketen muuten vastaavasta varianssianalyysistä kovarianssianalyysi huomio myös selitettävään tekijään vaikuttavia tekijöitä, jotka eivät mallissa. Tässä tutkimuksessa kovariaattina testiparametrien yhteydessä käytetään kuiva-ainepitoisuutta, eli konsentraatiota, jonka tiedetään vaikuttavan QF-arvoon. Tulosten yhteydessä esitellään pesuttoman kontrollitestin kuvaaja.

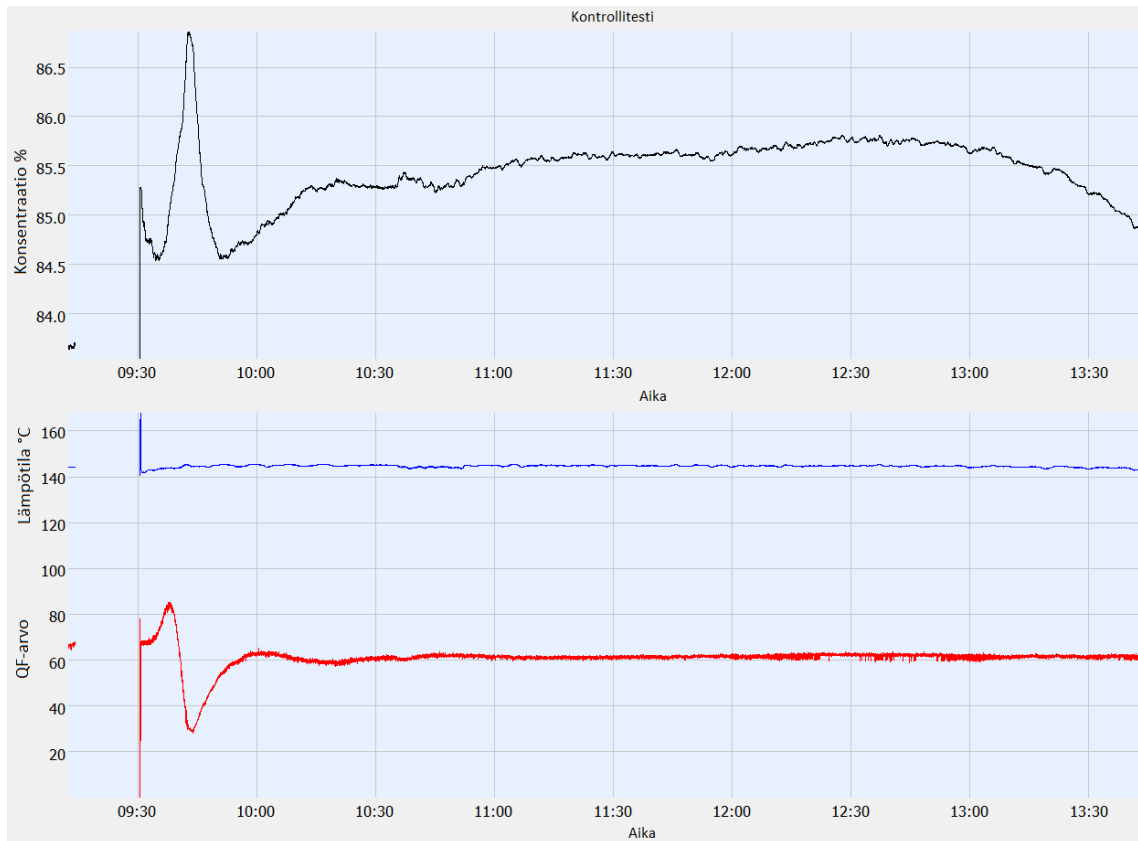
7.1 Kontrollitesti ilman pesua

Testit aloitettiin irrottamalla sensori prosessilinjasta ja puhdistamalla sen pinnoilta kaikki mustalipeä. Puhdas sensori laitettiin tämän jälkeen takaisin prosessilinjaan, mutta pesut katkaistiin kokonaan. Kontrollitesti kesti noin viisi tuntia, minä aikana tutkimusasema asennettiin toimintakuntoisesti. Testin jälkeen sensori puhdistettiin uudestaan, jotta tilanne pesullisten testien alussa ei vääristyisi.

Tämän testin tarkoituksena oli saada referenssi, miten likaantumista tapahtuu, onko se suoraviivaista ja heitteleekö QF-arvo. Kuvassa 16 on esitetty tästä testistä koostettu kuvaaja. Ylemmällä asteikolla oleva musta käyrä kuvaa prosessinesteen, eli mustalipeän, kuiva-ainepitoisuutta, konsentraatiota. Alemmalla asteikolla sininen käyrä on sensorin kärjen lämpötila, joka on ilman häiriöitä (kuten pesuja) prosessinesteen lämpötilaa vastaava. Punainen käyrä on QF-arvo.

Testistä saatua kuvaa tarkastellessa voidaan ehkä hieman yllättäen todeta QF-arvon pysyvän hyvin tasaisena useiden tuntien ajan, vaikka pesuja ei suoriteta. Aivan testin alussa tapahtui kuitenkin äkkinäinen QF-arvon nousu, jota seurasi jyrkkä romahdus ennen normaalitasolle palaamista. Kyseisen ilmiön on havaittu esiintyneen aikaisemmin pesusyklin puolivälissä, ja sen säännönmukaisuus on herättänyt ihmetystä. Ilmiön on ajateltu liittyvän sensorin kärjen lämpötilanmuutokseen, sillä kuten luvussa 3.3 Prismen puhtaanapito kerrottiin, lämpötilaero prosessinesteen ja sensorin välillä voi johtaa likaantumiseen. Tässä testissä sensori oli datankeruun alkaessa ollut linjassa noin 10 minuuttia, ja kuten lämpötilan kuvaajasta voidaan nähdä, on se alussa vielä hieman nouseva. Lämpötilaerojen tasaantuminen on mahdollisesti ollut vielä kesken, ja sensori on ollut prosessinestettä kylmempi. Kuvaajista voidaan myös nähdä, ettei QF-arvo muutu testin alun jälkeen konsentraation muuttuessa, mutta alun QF-arvon heilunta heijastuu käänteisinä piikkeinä konsentraatiossa. Tästä voidaan arvioida QF-arvon vaikuttavan kääntäen suoraan konsentraatiolukemaan, mutta konsentraation muutoksen vaikutus QF-arvoon ei ainakaan ole yhtä selvästi toinen toistaan seuraava. Toisin sanoen, konsentraatiossa ja QF-arvossa näkyvät piikit ovat todennäköisesti häiriömittauksessa – mahdollisesti likaa – eikä konsentraationmuutoksia.

Kuvassa 17 on vasemmalla sensorin kärki pesuttoman testin loputtua, ja oikealla heti puhdistuksen jälkeen. Testin jälkeen sensoria puhdistettaessa ei huomattu kiinni palanutta likaa, vaan puhdistus oli hyvin vaivatonta. Tästä voidaan päätellä, että muutamassa tunnissa ei tapahdu merkittävästi luvussa 3.2 Pintojen likaantuminen kuvailtua suolojen kiteytymistä, vaikka pesuja ei olisi ollenkaan käynnissä. Tehtaan työntekijöiltä saatujen kokemusten perusteella pesut ovat kuitenkin tarpeelliset, sillä paikalla ollut edellinen sensori on unohdettu paikalleen ilman pesua muutamaksi päiväksi, minkä aikana sensori oli huomattavan likaantunut.



Kuva 16: kontrollitestin kuvaajat



Kuva 17: Vasemmalla sensorin kärki kontrollitestin jälkeen, oikealla puhdistettua

7.2 Testidatan analysointi

Ennen testeistä kerätyn datan analysoimista valtavaa datamäärää siistittiin. Datapisteitä saatiin kymmeniä tuhansia jokaista testiä kohden, joten sen käsittely sellaisenaan ei ollut käytännöllistä. Data jaettiin kymmeneen, noin tunnin kattavaan datapisteryhmään. Näin saaduille kymmenelle otannalle laskettiin keskiarvot, jotka olivat helpompia käsitellä, ja ne vaimensivat yksittäisiä heittelyitä datassa. Otantojen keskiarvot kullekin testille on esitetty tunneittain taulukossa 6.

	Testi 1	Testi 2	Testi 3	Testi 4	Testi 5	Testi 6	Testi 7	Testi 8
Tunti 1	66,05687	64,34667	59,32429	64,89753	60,16878	59,47808	66,35045	39,08926
Tunti 2	66,71318	64,42864	58,78518	61,85967	61,43935	60,25469	65,53351	43,1835
Tunti 3	67,35371	65,59565	57,56165	56,46903	61,71399	60,88007	67,33002	53,7411
Tunti 4	66,9287	65,55555	55,0664	55,72216	61,97152	61,04513	67,12031	56,47267
Tunti 5	66,4136	64,53569	54,92138	54,23128	62,70483	63,60405	66,4111	56,08651
Tunti 6	66,48528	64,45858	55,61275	56,71957	62,3933	63,64753	63,61975	57,28029
Tunti 7	66,33282	63,21366	57,41332	64,3044	62,93416	60,50707	66,16438	58,49145
Tunti 8	67,47881	62,30885	58,32712	70,38638	63,32786	59,08474	67,99722	61,03263
Tunti 9	68,67307	61,59401	57,84119	69,70939	63,39244	57,7482	65,20099	64,43517
Tunti 10	69,9284	59,86911	56,98062	69,71426	63,79253	58,21041	61,01587	66,95767
Keskiarvo	67,23645	63,59064	57,18339	62,40137	62,38388	60,446	65,67436	55,67702

Taulukko 6: Otantojen keskiarvot tunneittain ja kokonaiskeskiarvo

Tätä dataa käytettiin syötteenä luotaessa kovarianssianalyysille mallia analyysiohjelmaan. Selittävälle tekijöille arvoina käytettiin joko 0 tai 1, riippuen testissä käytetystä tekijän tasosta (matala tai korkea). Näitä arvoja ei käytetä laskutoimituksissa, vaan ne ainoastaan kuvaavat testiasetelmaa. Kaikille kolmen selittävän tekijän kombinaatiolle luotiin malliin siis kymmenen riviä. Selittävillä tekijöillä on jokaisella kaksi tasoa, joten kombinaatioita tuli $2^3 = 8$ kappaletta, eli yhteensä datapisteiden määräksi muodostui 80 kappaletta, joissa kunkin selittävän tekijän molemmat tasot ovat havainnoituina 40 kertaa. Kunkin otannan aikaisen konsentraation keskiarvo lisättiin kovariaatiksi. Tälle mallille suoritettiin kovarianssianalyysi, jolla arvioidaan selittävien tekijöiden vaikutuksia selittävään tekijään. Dataa analysoitaessa kokeiltiin useita eri malleja, joista tämä antoi parhaan tuloksen. Taulukossa 7 on esitetty ohjelman tekemät testit tekijöiden välillä.

Dependent Variable: QF

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
Corrected Model	2095,849 ^a	15	139,723	48,914	,000	,920
Intercept	2,223	1	2,223	,778	,381	,012
Paine * Taajuus	40,140	1	40,140	14,052	,000	,180
Taajuus * Kesto	74,888	1	74,888	26,217	,000	,291
Paine * Kesto	188,212	1	188,212	65,888	,000	,507
Kesto	128,271	1	128,271	44,905	,000	,412
Taajuus	23,946	1	23,946	8,383	,005	,116
Paine	105,407	1	105,407	36,900	,000	,366
Paine * Taajuus * Kesto	149,959	1	149,959	52,497	,000	,451
Paine * Taajuus * Kesto * Conc	1004,777	8	125,597	43,968	,000	,846
Error	182,818	64	2,857			
Total	308056,585	80				
Corrected Total	2278,667	79				

a. R Squared = ,920 (Adjusted R Squared = ,901)

b. Computed using alpha = ,05

Taulukko 7: Selittävien tekijöiden vuorovaikutukset

Mallin hyvyttä kuvataan selitysasteella, R Squared arvolla, jonka on taulukon alla ilmoitettu olevan 0,920. Adjusted R Squared on saanut arvoksi 0,901. Tämä korjattu selitysaste huomio muuttujien määrän, eikä vääristä tulosta, vaikka selittävien muuttujien joukosta jokin ei todellisuudessa olisikaan merkittävä selitettävän muuttujan kannalta. Selitysasteen ja korjatun selitysasteen ero on kuitenkin yleensä pieni, kuten tässäkin tapauksessa. Käytännössä selitysaste tarkoittaa mallin selittämää osuutta kokonaisvaihtelusta, ja se voidaan antaa prosenteissa. Tämän mallin tapauksessa korjattu selitysaste olisi siis 90,1%. Kun maksimi on 100%, voidaan tätä mallia pitää hyvänä.

Taulukossa listataan jokaisen yksittäisen tekijän vaikutusten sekä ristikkäisvaikutusten suuruus. Selitysasteen jälkeen yksi mielenkiintoisimmista arvoista tilastollista merkitsevyyttä kuvaava p-arvo, joka on listattu significance-sarakkeessa. Tekijän katsotaan olevan tilastollisesti merkittävä siinä tapauksessa, jos sen p-arvo jää alle alfa-arvon. Alfa-arvo voidaan määritellä tapauskohtaisesti, mutta 0,05 on yleisesti käytetty raja-arvo. Tätä arvoa käytetään myös tässä mallissa. Mallin mukaan jokaisen tekijän ja tekijöiden ristikkäisvaikutusten p-arvo on pienempi, kuin 0,05. Tästä seuraa, että nollahypoteesi selittävien tekijöiden merkityksettömyydestä voidaan hylätä. Kohdissa, joissa arvona näkyy 0,000 tulos ei todellisuudessa ole nolla, vaan kyseessä on ohjelman näytettävien desimaalien määrän vuoksi tehty pyöristys. Näiden sarakkeiden arvoksi luetaan $p < 0,001$. Taajuus yksittäisenä tekijänä on ainoa, jonka p-arvo poikkeaa selvästi muista, ollen kuitenkin selvästi alle raja-arvon 0,05. Näiden arvojen perusteella voidaan todeta selitettävän muuttujan olevan hyvinkin riippuvainen selittävistä tekijöistä.

Vaikutusten suuruutta voidaan tarkastella Partial Eta Squared –sarakkeesta. Partial Eta Squared kertoo, kuinka suuri osa selitettävän muuttujan vaihtelusta voidaan selittää

tutkitulla parametrilla tai parametrien yhteisvaikutuksella. Tämä saa arvoja välillä nollan ja yhden väliltä, ja voidaan selityksasteen tavoin lukea prosentteina. Esimerkiksi paineen vaikutuksen suuruus on 0,366, eli 36,6 prosenttia. Tätä voidaan pitää jo hyvin suurena vaikutuksena. Toisaalta paineen, keston, taajuuden ja konsentraation yhteisvaikutus on jo 84,6 prosenttia, eli malli on hyvin herkkä yksittäisten muuttujien vaikutuksille.

Datan perusteella muodostetaan edelleen prosessille oma kaavansa, jonka ulostulona saadaan teoreettinen QF-arvo kullakin parametrikombinaatiolla ja konsentraatioarvolla. tämä kaava esitetään muodossa

$$y = F(x_i) + C \quad (7)$$

missä y on selitettävä tekijä, x_i kunkin selittävän tekijän kerroin ja C vakio. Kun kaava muotoillaan tätä tutkimusta vastaavaan muotoon, saadaan

$$QF = px_1 + fx_2 + tx_3 + kx_1x_2 + hx_1x_3 + jx_2x_3 + ix_1x_2x_3 + yx_1x_2x_3conc + C \quad (8)$$

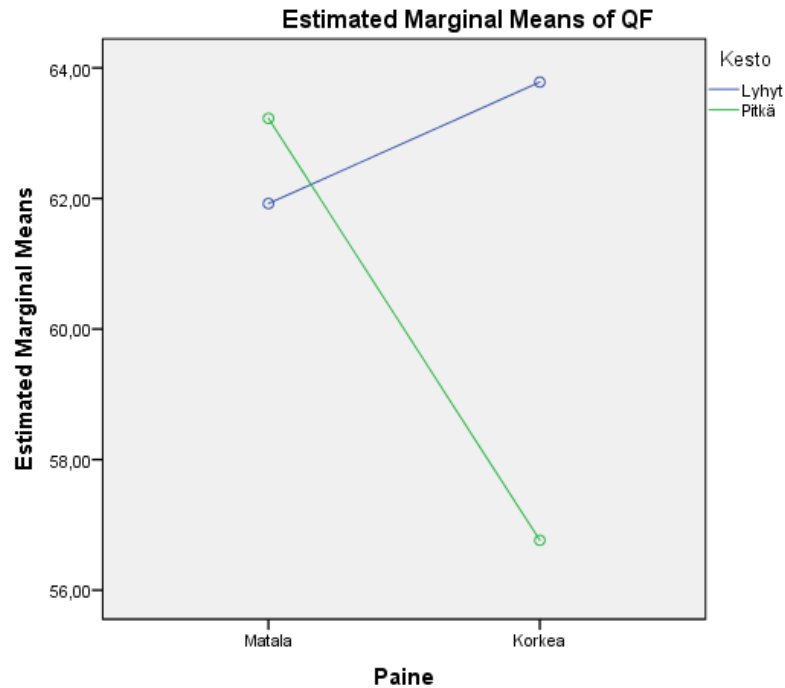
missä p on paine, f on taajuus, t on kesto, x_{1-3} näitä vastaavat kertoimet, k, h, j, i ja y ristikkäisvaikutusten tunnuslukuja, $conc$ konsentraatio ja C vakio. Näille muuttujille saadaan estimaatit taulukosta 8. Taulukossa on esitetty eri kombinaatioiden tuloille estimaatit. Sarakkeet, joissa parametrin estimaatiksi on asetettu nolla, on jo huomioitu toisessa kombinaatiossa, ja näin vältetään toistoa. Kaavaan sijoitetaan estimaatit, jotka kuuluvat kuhunkin testiparametrikombinaatioon. Ulostulona saadaan teoreettinen QF-arvo kyseisellä parametrikombinaatiolla.

Dependent Variable: QF

Parameter	B	Std. Error	t	Sig.	95% Confidence Interval		Partial Eta Squared
					Lower Bound	Upper Bound	
Intercept	-800,129	58,286	-13,728	,000	-916,569	-683,689	,746
[Paine=,00] * [Taajuus=,00]	910,740	131,919	6,904	,000	647,202	1174,278	,427
[Paine=,00] * [Taajuus=1,00]	1032,894	85,481	12,083	,000	862,127	1203,661	,695
[Paine=1,00] * [Taajuus=,00]	779,602	73,842	10,558	,000	632,086	927,117	,635
[Paine=1,00] * [Taajuus=1,00]	0 ^a
[Taajuus=,00] * [Kesto=,00]	100,581	56,859	1,769	,082	-13,008	214,170	,047
[Taajuus=,00] * [Kesto=1,00]	0 ^a
[Taajuus=1,00] * [Kesto=,00]	1114,839	62,704	17,779	,000	989,574	1240,104	,832
[Taajuus=1,00] * [Kesto=1,00]	0 ^a
[Paine=,00] * [Kesto=,00]	-1260,073	90,441	-13,932	,000	-1440,750	-1079,395	,752
[Paine=,00] * [Kesto=1,00]	0 ^a
[Paine=1,00] * [Kesto=,00]	0 ^a
[Paine=1,00] * [Kesto=1,00]	0 ^a
[Kesto=,00]	0 ^a
[Kesto=1,00]	0 ^a
[Taajuus=,00]	0 ^a
[Taajuus=1,00]	0 ^a
[Paine=,00]	0 ^a
[Paine=1,00]	0 ^a
[Paine=,00] * [Taajuus=,00] * [Kesto=,00]	1188,576	164,044	7,245	,000	860,861	1516,291	,451
[Paine=,00] * [Taajuus=,00] * [Kesto=1,00]	0 ^a
[Paine=,00] * [Taajuus=1,00] * [Kesto=,00]	0 ^a
[Paine=,00] * [Taajuus=1,00] * [Kesto=1,00]	0 ^a
[Paine=1,00] * [Taajuus=,00] * [Kesto=,00]	0 ^a
[Paine=1,00] * [Taajuus=,00] * [Kesto=1,00]	0 ^a
[Paine=1,00] * [Taajuus=1,00] * [Kesto=,00]	0 ^a
[Paine=1,00] * [Taajuus=1,00] * [Kesto=1,00]	0 ^a
[Paine=,00] * [Taajuus=,00] * [Kesto=,00] * Conc	-,884	,471	-1,876	,065	-1,826	,058	,052
[Paine=,00] * [Taajuus=,00] * [Kesto=1,00] * Conc	-,580	1,423	-,408	,685	-3,422	2,263	,003
[Paine=,00] * [Taajuus=1,00] * [Kesto=,00] * Conc	-,364	,220	-1,651	,104	-,804	,076	,041
[Paine=,00] * [Taajuus=1,00] * [Kesto=1,00] * Conc	-2,039	,763	-2,672	,010	-3,563	-,515	,100
[Paine=1,00] * [Taajuus=,00] * [Kesto=,00] * Conc	-,202	,420	-,480	,633	-1,041	,638	,004
[Paine=1,00] * [Taajuus=,00] * [Kesto=1,00] * Conc	,963	,539	1,786	,079	-,114	2,039	,047
[Paine=1,00] * [Taajuus=1,00] * [Kesto=,00] * Conc	-3,024	,277	-10,917	,000	-3,577	-2,471	,651
[Paine=1,00] * [Taajuus=1,00] * [Kesto=1,00] * Conc	10,315	,702	14,683	,000	8,911	11,718	,771

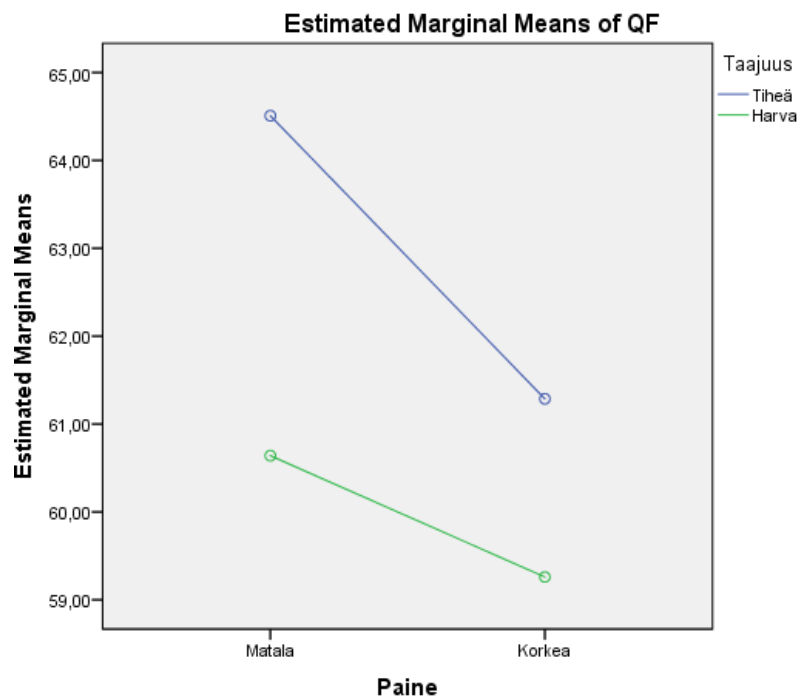
Taulukko 8:Parametrien ja ristikkäisvaikutusten estimaatit.

Mallilla luodut kuvaajat on esitetty kuvissa 18-20. Kuvaajat esittävät testiparametrien vaikutuksia suhteessa toisiinsa. Näiden kuvaajien perusteella voidaan selvittää parhaaseen tulokseen, eli korkeimpaan QF-arvoon, johtavat parametrien tasot. Kuvasta 17 nähdään, että pesupaineella on suuri vaikutus pesun keston vaikutukseen. Matalalla paineella QF-arvojen erot pitkän ja lyhyen pesun välillä eivät ole merkittävän suuret, mutta korkealla paineella lyhyen pesun voidaan todeta olevan selvästi parempi vaihtoehto. Tämä puoltaa jo tässä vaiheessa lyhyen pesun käyttöä, sillä tällöin paineen vaihtelu ei aiheuta niin rajuja muutoksia.



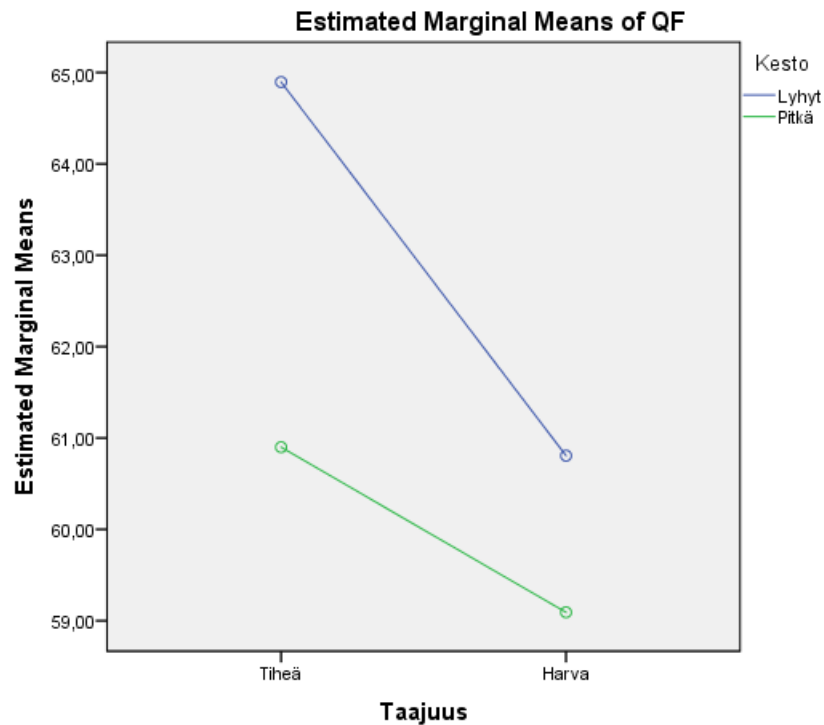
Kuva 18: Paineen ja pesun keston ristikkäisvaikutus

Kuvassa 19 on esitetty paineen ja pesutaajuuden ristikkäisvaikutukset. Sekä tiheän, että harvan pesutaajuuden tuottama QF-arvo laskee paineen noustessa, tiheän pesupaineen johtaessa selvästi korkeampaan arvoon, vaikkakin ero pienenee paineen noustessa. Näiden kahden kuvaajan perusteella voidaan todeta, että matala paine on sekä pesutaajuuden, että pesun keston kannalta parempaan lopputulokseen johtava taso. Lyhyellä pesulla korkea paine tuotti matalaa painetta paremman tuloksen, mutta nousu on selvästi pienempi, kuin pesutaajuuden



Kuva 19: Paineen ja taajuuden ristikkäisvaikutus

Kuvassa 20 on esitetty taajuuden ja keston ristikkäisvaikutus. Lyhyt kesto johtaa tämän perusteella pitkää parempaan lopputulokseen, joten ensimmäisen kuvaajan kohdalla arvioitu lyhyen pesun paremmuus voidaan vahvistaa tällä perusteella. Pesutaajuuden harvenemisen myötä myös QF-arvo laskee, joten tiheä pesu on kuvien 15 ja 16 perusteella harvaa pesua tehokkaampi.



Kuva 20: Taajuuden ja keston ristikkäisvaikutus

Kuvaajien perusteella parhaaksi parametrien tasokombinaatioksi valikoituu näin ollen matalalla paineella tapahtuva lyhyt ja tiheä pesu, mikä vastaa testin 1 koeasetelmaa, jossa paineenalentimen asetus oli 10 baria, pesun kesto neljä sekuntia ja pesujen väliaika viisi minuuttia. Valitsemalla estimaateista tätä testiä vastaavat kertoimet ja käyttämällä niitä teoreettisen QF-arvon kaavassa, saadaan

$$QF = 910,740 + 100,581 - 1260,073 + 1188,576 - 0,884 * 82,8357 - 800,129$$

$$QF = 66,47$$

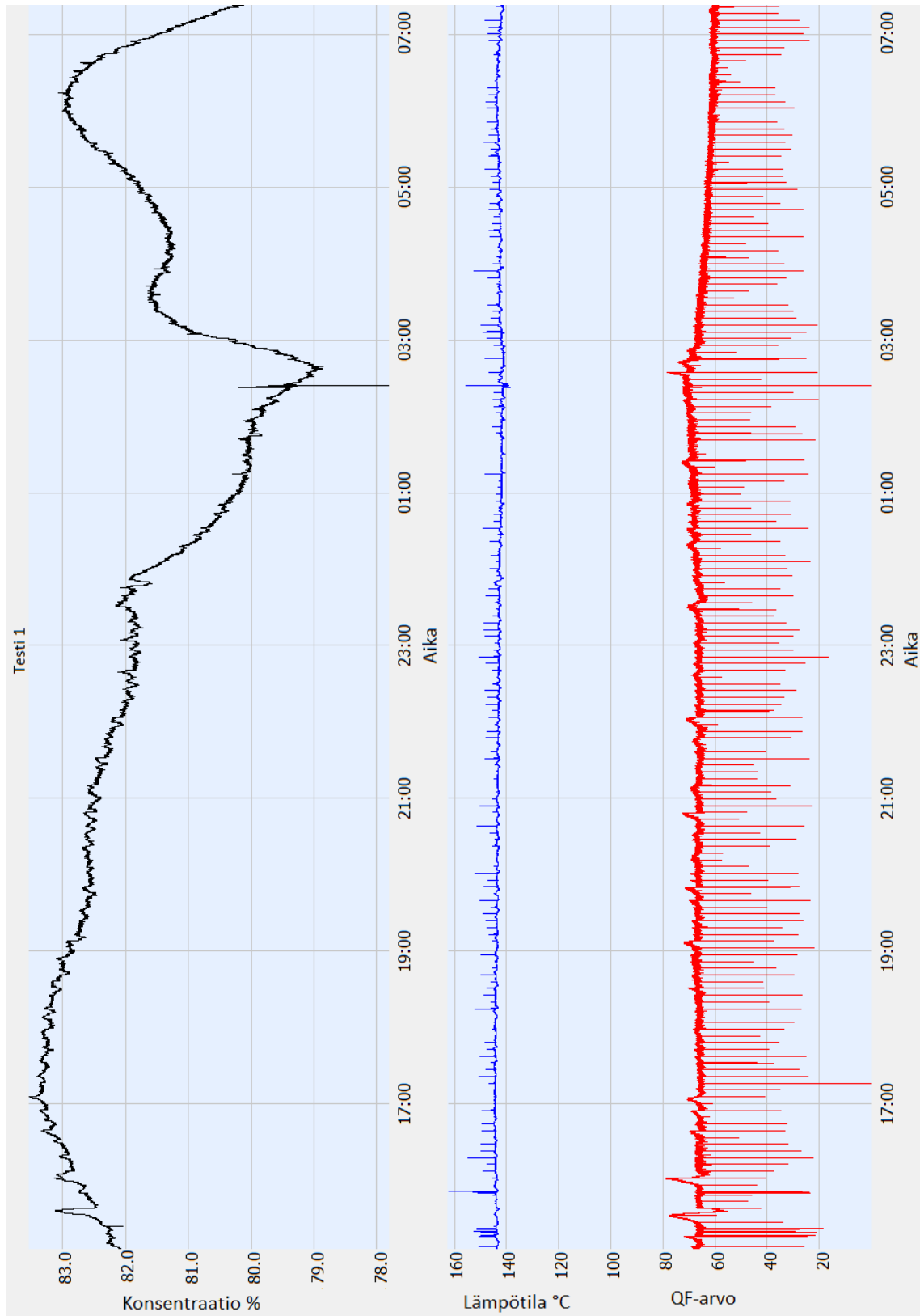
mitä voidaan pitää hyvänä QF-arvona näin korkean kuiva-ainepitoisuuden mustalipeää mitattaessa. Kun parametrien kombinaatioita suhteutetaan nyt käytettyihin arvoihin, kuvaa nykytilannetta parhaiten testin kaksi kombinaatio korkea, lyhyt, tiheä. Tällä kombinaatiolla teoreettiseksi QF-arvoksi voidaan laskea

$$QF = 779,602 + 100,581 - 0,202 * 82,8357 - 800,129$$

$$QF = 63,32$$

Tämän perusteella voidaan todeta, että laskemalla nykytilanteessa käytettyä pesupainetta päästään parempaan lopputulokseen.

Testin 1 datasta muodostettu kuvaaja on esitetty kuvassa 21. QF-arvon kuvaajaa tarkastellessa voidaan siinä todeta olevan hyvin vähän poikkeamia ja vaihtelua. Muiden testien vastaavat kuvaajat ovat liitteenä.



Kuva 21: Testin 1 datasta muodostetut kuvaajat

8 Suositukset

Koska tämän työn tarkoituksena oli saada myös muissa mittauspisteissä käyttökelpoista tietoa, ei tutkittavien tekijöiden tasojen arvoja sidottu tiukasti tutkimuspaikalla käytössä oleviin arvoihin. Tutkimuspaikalla käytössä olevista pesuparametrien vakioarvoista pesupaine on kuitenkin käytännössä testien korkeaa painetta vastaava, pesun kesto lähes lyhyttä kestoja vastaava (testeissä lyhyt pesu oli neljä sekuntia, pitkä kahdeksan sekuntia. Vakioasetus tutkimuspaikalla on viisi sekuntia) ja pesujen väliaika hieman testattujen tiheän ja harvan pesun puolivälin alapuolella (testeissä tiheä väli oli viisi minuuttia, harva 30 minuuttia. Vakioasetus tutkimuspaikalla on 10 minuuttia). Testidatan analyysin perusteella parhaaseen QF-arvoon päästään testatuista parametreista lyhyellä ja tiheällä pesulla madallettua painetta käyttäen. Tutkimuspaikalla havaittiin ennen testien aloittamista pesujen välissä tapahtuvaa likaantumista, joten pesuparametrien muuttamiselle on perusteltu tarve.

Tulosten mukaan vakiopesulinjaan on suositeltavaa asentaa toimiva paineenalennusventtiili. Paineenalennusventtiili kuuluu vakiopesulinjaan jo ennestään, mutta tähän käytetty venttiilimalli ei kestä vallitsevia olosuhteita, vaan se menee ajan myötä epäkuntoon. Sovellukseen on syytä etsiä uusi, korkeamman lämpötilan- ja paineenkeston paineenalennusventtiili.

Pesunkestoa ei ole syytä muuttaa, sillä ero testatun ja vakioasetuksissa käytetyn keston välillä on pieni, ja tulosten mukaan matalaa painetta käytettäessä pitkällä pesulla päästiin jopa hieman parempiin tuloksiin, kuin lyhyellä pesulla (kuva 18). Näin ollen vakioasetusten viiden sekunnin pesun voidaan olettaa toimivan vähintään yhtä hyvin, kuin testatun neljän sekunnin pesun, mutta tämän edelleen pidentäminen saattaa korostaa havaittuja ristikkäisvaikutuksia.

Tällä hetkellä pesujen painetta tutkimuspaikalla ei ole rajoitettu, ja pesujen väliaika on 10 minuuttia. Tämä pesutaajuus on jo tiheämpi, kuin K-Patents Oy:n ohjearvot (15-25 minuutin pesuväli korkean kuiva-ainepitoisuuden mustalipeäprosessissa). Tästä johtuen, vaikka uuden paineenalennusventtiilin pesulinjaan asentaminen kompensoisikin sensorin kärkeen kohdistuvaa pesujen tihentämisestä johtuvaa räsytystä, on perusteltua kokeilla pesujen väliajan säilyttämistä 10 minuutissa. Mikäli haitallisen lian kertymistä havaitaan, tihennetään pesua.

Vaikka tutkimuksen tulokset osoittavat selvästi tiettyjen pesuparametrien vaikutuksen prisman puhtaana pysymiseen, vaatii alue lisää tutkimusta paremman pesuprosessin ja prisman likaantumiseen johtavien tekijöiden ymmärryksen saavuttamiseksi. Tutkimuksen tulos, jonka mukaan pesupaine vaikuttaa lian kertymiseen, ei kerro koko totuutta, vaan herättää uusia kysymyksiä tämän taustoista. Oletettavaa onkin, että paineen vaikutus on vain välillinen, sillä pesupaineen muutos vaikuttaa pesuhöyryn virtauksen lisäksi myös ainakin pesujen aikaiseen sensorin kärjen lämpötilamuutoksen suuruuteen.

Nyt kerätystä testidatasta on mahdollista erotella kärjen lämpötilanmuutokset pesujen aikana. Tämän vaikutuksen selvittäminen QF-arvon käyttäytymiseen ja lian kertymiseen pesujen välissä antaisi paremmat mahdollisuudet sensorin likaantumisen arviointiin, sillä sensorin kärjen mittaama lämpötila saadaan tietoon aina tarkkana arvona. Pesuparametrien vaikutuksen tutkiminen asettamalla ne tiettyyn pisteeseen ei varmista jokaiselle pesulle identtisiä pesuolosuhteita, joten prosessin sisäinen vaihtelu heijastuu vahvemmin dataan. Tulevia tutkimuksia ajatellen suositeltavaa olisi tutkia pesupaineen, pesutaajuuden ja pesun keston vaikutuksia sensorin kärjen lämpötilanmuutokseen, ja edelleen lämpötilanmuutoksen vaikutuksia likaantumiseen.

Tämän lisäksi parempi ymmärrys mustalipeäprosessin fysikaalisista ja kemiallisista ominaisuuksista olisi eduksi. Mustalipeän koostumus ja lämpötila vaikuttavat hyvin voimakkaasti sen viskositeettiin, ja sen sisältämät useat eri komponentit käyttäytyvät eri tavalla olosuhteiden muuttuessa. Tästä päätellen prosessilämpötilan ja kuiva-ainepitoisuuden muutoksen vaikutus mustalipeän likaamistaipumukseen on oletettavasti suuri. Mikäli mahdollista, myös tehtaalta saadut prosessiparametrit voisivat tukea refraktometrin toimintaa. Kuten todettua, prosessin virtausnopeudella on selkeä vaikutus pintojen puhtaana pysymiseen. Tietämällä virtausnopeuden muutoksista voitaisiin prisman likaantumista ennakoida ja säätää pesuparametreja sen mukaan, esimerkiksi tihentää pesua virtausnopeuden laskiessa.

9 Yhteenveto

Sellu- ja paperiteollisuudessa puumassan keitossa sivutuotteena syntyvä mustalipeä on hyvin monimutkainen seos, jonka käyttäytymiseen vaikuttavat sekä seoksen lämpötila ja koostumus, että prosessiolosuhteet. Sen lukuisien komponenttien toisistaan poikkeava käyttäytyminen aiheuttaa käsittelyssä haasteita. Kuiva-ainepitoisuuden nousemisen nostamaa viskositeettia voidaan laskea nostamalla mustalipeän lämpötilaa, mutta samanaikaisesti joidenkin mustalipeän sisältämien suolojen liukoisuusraja laskee lämpötilan noustessa. Liukoisuusrajan laskeminen ja veden määrän väheneminen samanaikaisesti lisää mustalipeän sisältämien suolojen kiteytymistä. Osa kiteymistä kulkee virtaavan mustalipeän mukana soodakattilalle, mutta osa kiinnittyy prosessin pinnoille.

Suolojen kiteytyminen pinnoille aiheuttaa varsinkin refraktometrisovelluksille ongelmia. Refraktometri toimii mustalipeäprosessin valvontalaitteena, joten luotettavan mittaustuloksen saaminen on erityisen tärkeää. Refraktometrin prisman päälle kertyvät epäpuhtaudet antavat virheellisen mittaustuloksen, mistä pahimmassa tapauksessa seuraa liiallisen vesimäärän pääsy soodakattilaan, ja lopulta räjähdys. Kiteytymien kertymistä refraktometrin pinnalle voidaan ehkäistä varustamalla refraktometri höyrypesulla.

Pesuparametrien oikealla valinnalla voidaan vaikuttaa huomattavasti prisman puhtaana pysymiseen. Liian usein pesemällä refraktometrin prisma kuluu, ja huoltotoimenpiteet aiheuttavat kustannuksia ja katkoja prosessimittaukseen. Liian harva pesu mahdollistaa haitallisen lian kertymisen prisman päälle, jolloin mittaustulos vääristyy. Oleellisinta pesun onnistumisen kannalta tämän tutkimuksen mukaan on kuitenkin pesussa käytetty paine. Tämän voidaan arvella johtuvan korkean pesupaineen pesusuihkun suuremmasta energiasisällöstä, joka korostamaa refraktometrin kärjen pesun aikana tapahtuvaa lämmön nousua. Jo ennen tämän tutkimuksen tekemistä on ollut tiedossa, että lämpötilaerot pintojen välillä kiihdyttävät likaantumista. Testeistä saatujen kuvaajien mukaan korkeaa pesupainetta käyttäessä refraktometrin kärjen lämpötila nousi jopa kymmenen astetta korkeammaksi, kuin matalaa pesupainetta käyttäessä. Teoriaosuudessa esitetyn dikarbonaatin lämpötilannousuun nähden käänteisen liukoisuusrajan mukaisesti tämä on jo merkittävä ero. Liukoisuusrajan muutos selittäisi myös joissain testeissä ilmenneet heittelyt, kun lämpötilannousun vuoksi pinnalle muodostuneet kiteymät liukenevat takaisin prosessiin olosuhteiden tasaantuessa.

Tutkimusta varten suunnitellulla tutkimusasemalla saatiin kerättyä tietoa pesuhöyryn ominaisuuksista, vaikkakaan höyryn tilavuusvirtausta pesun aikana ei päästy mittaamaan. Pelkona ennen tutkimusten aloittamista oli liiallisen lauhteen muodostuminen linjastoon. Pelko osoittautui aiheettomaksi, sillä kaksi lauhtenpoistinta linjastossa toimivat tarpeeksi tehokkaasti pitääkseen koko systeemin täynnä tuoretta höyryä. Lauhduttimella tavoiteltu höyryn lämpötilanmuutos osoittautui varsin

maltilliseksi. Lämpötila putosi maksimissaan noin viisi astetta laskien 195 celsiusasteesta reiluun 190 celsiusasteeseen.

Vaikka pesuparametreilla todettiin olevan selvä vaikutus prisman puhtaana pysymiseen, on prosessissa tapahtuva vaihtelu myös merkittävä tekijä, eikä siihen voida vaikuttaa. Prosessivaihtelusta, kuten prosessin virtausnopeuden, kuiva-ainepitoisuuden, lämpötilan ja prosessinesteen koostumuksen vaihtelusta johtuen joka olosuhteissa toimivien pesuparametrien löytäminen ei ole mahdollista, vaan systeemin tulisi mukautua prosessin vaihteluun. Erityisen tärkeää vaikuttaakin olevan prosessin ja refraktometrin välinen tasapaino.

10 Lähteet

- [1] US 6067151. Refractometer. Janesko Oy, Vantaa, Suomi. (Salo, H). 09/206371, 7.12.1998. Julk. 23.5.2000. 6 s.
- [2] Giancoli, D. C. Physics For Scientists & Engineers with Modern Physics. 4 painos. Upper Saddle River, New Jersey, USA.: Pearson Education Inc. 2009. 1228 s. ISBN 0-19-157849-9.
- [3] K-Patents Oy. Process Refractometer PR-23 Instruction Manual. Rev. 1.87. Vantaa, Finland: K-Patents Oy. 2015. 203 s.
- [4] K-Patents Oy. Laite-esitteet.
- [5] K-Patents Oy. K-Patents Process Refractometer Application Notes.
- [6] Adams, T. N. Kraft Recovery Boilers. Atlanta, Georgia, USA: Tappi Press. 1997. 381 s. ISBN 0-9625985-9-3.
- [7] Tikka, P. Chemical Pulpling Part 2, Recovery of Chemicals and Energy. Helsinki, Finland: Paperi ja Puu Oy. 2008. 387 s. ISBN 978-952-5216-00-4
- [8] Biermann, C.J. Handbook of Pulping and Papermaking. 2. painos. San Diego, California, USA: Academic Press, 1996. 720 s. ISBN 0-12-097362-6.
- [9] Seppälä, M. J. & Klemetti, U. & Kortelainen, V.A. & Lyytikäinen, J. & Siitonen, H. & Sironen, R. Kemiallinen Metsäteollisuus 1 – Paperimassan Valmistus. 2. painos. Saarijärvi, Suomi: Gummerus Kirjapaino Oy, 2002. ISBN 952-13-1142-8.
- [10] Vakkilainen, E. Kraft Recovery Boilers – Principles and Practice. Helsinki, Suomi: Suomen Soodakattilayhdistys r.y: 2005. 246 s. ISBN 952-91-8603-7.
- [11] Cardoso, M & de Oliveira, É. D. & Passos, M. L. Chemical Composition and Physical Properties of Black Liquors and Their Effects on Liquor Recovery Operation in Brazilian Pulp Mills. Fuel, 2009. vol. 88, nro 4. s. 756-763. ISSN 0016-2361.
- [12] Foran, C. D. Tall Oil Soap Recovery. Teoksessa: Green, R.P. & Hough, G. Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Process. Peachtree Corners, Georgia, Yhdysvallat: Tappi Press 1992. s. 45-56. ISBN 978-0898522556
- [13] Clay, D. T. Evaporation Principles and Black Liquor Properties. Peachtree Corners, Georgia, Yhdysvallat: Tappi Press, 2014. Viitattu 16.2.2016. Saatavilla: <http://www.tappi.org/content/events/08kros/manuscripts/3-1.pdf>
- [14] Kauranne, H. & Kajaste, J. & Vilenius, M. Hydraulitekniikka. Helsinki, Suomi: WSOY 2008. 487 s. ISBN 978-951-0-33844-5

- [15] Söderhjelm, L. & Virkola, N-E. & Fagerström, P. Evaluation of Black Liquor Fouling Tendency by a Laboratory Method. Espoo, Suomi: Teknillinen Korkeakoulu, 1985. 9 s. ISSN 0358-1306
- [16] Clay, D. T. Evaporator Fouling. Peachtree Corners, Georgia, Yhdysvallat: Tappi Press 2008. Viitattu 18.3.2016. Saatavissa: <http://www.tappi.org/content/events/08kros/manuscripts/3-3.pdf>
- [17] Schmidl, W & Frederick, J. Controlling Soluble Scale Deposition in Black Liquor Evaporators and High Solids Concentrators. Atlanta, Georgia, Yhdysvallat: Institute of Paper Science and Technology, 1999. 8 s. Viitattu 23.3.2016. Saatavilla <https://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/936/a31404.pdf>
- [18] Bialik, M. A. & Theliander, H. & Sedin, P. Solubility and Solid-Phase Composition in Na_2CO_3 - Na_2SO_4 Solutions at Boiling Temperature: A Modeling Approach. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, vol. 47, s. 3233-3238. DOI: 10.1021/ie071436r
- [19] Everett, D. H. Basic Principles of Colloid Science. Lontoo, Englanti: The Royal Society of Chemistry, 1988. 209 s. ISBN 0-85186-443-0.
- [20] Elimelech, M. Particle deposition and aggreation: measurement, modeling, and simulation. Oxford, Englanti: Elsevier Ltd, 1998. 405 s. ISBN 978-0-7506-0743-8.
- [21] Warszyński, P. Coupling of hydrodynamic and electric interactions in adsorption of colloidal particles. Advances in Colloid and Interface Science, 2000, vol. 84, nro 1, s. 47-142. DOI: 10.1016/S0001-8686(99)00015-9
- [22] Kallio, T. & Kekkonen, J. Fouling in the Paper Machine Wet End. Tappi Journal, 2005, vol. 4, nro 10. s. 20-24.
- [23] Awad, M. M. Fouling of Heat Transfer Surfaces. Teoksessa: Heat Transfer – Theoretical Analysis, Experimental Investigations and Industrial Systems. Rijeka, Kroatia: Intech Europe, 2011. S 505-524. ISBN 978-953-307-226-5.
- [24] Black Liquor Recovery Boiler Advisory Committee. Recommended Good Practice – Safe Firing of Black Liquor in Black Liquor Recovery Boilers. 2012. Viitattu 6.2.2016. Saatavissa <http://www.blrbac.org/sites/default/files/Personnel%20Safety%20-%20February%202012.pdf>
- [25] Sabet, M. Industrial Steam Systems – Fundamentals and Best Design Practices. Boca Raton, Florida, Yhdysvallat: CRC Press, 2015. 211 s. ISBN 978-1-4987-2469-2.
- [26] Kohli, R. Developments in Surface Contamination and Cleaning – Methods for Removal of Particle Contaminants. Oxford, Iso-Britannia: Elsevier, 2011. ISBN 978-1-4377-7885-4.

[27] Kaliazine, B. A. & Cormack, D. E. & Tran, H. N. & Jameel, I. Feasibility of using low pressure steam for sootblowing. Pulp And Paper Canada, 2006, vol. 4. s. 80-84. Viitattu 24.3.2016. Saatavilla: <http://www.pulpandpapercanada.com/paptac/PDFs/Apr06/energyconservation.pdf>

[28] Hämäläinen, A. K-Patents Oy. Haastattelu. 18.2.2016.

[29] Montgomery, D. C. Design and Analysis of Experiments. Hoboken, New Jersey, Yhdysvallat. Wiley, 2005. 643 s. ISBN 0-471-66159-7

Liite 1 – Prosessidatan kuvaajat

